

太阳能电池原理与应用

靳瑞敏 编 著



说　明

本书电子版仅提供给高校任课教师使用，如有任课教师需要本书课件或其他相关教学资料，请联系北京大学出版社客服，微信手机同号：15600139606，扫下面二维码可直接联系。

由于教材版权所限，仅限任课教师索取，谢谢！



21 世纪全国本科院校电气信息类创新型应用人才培养规划教材

太阳能电池原理与应用

靳瑞敏　编著





内 容 简 介

太阳能光伏发电具有充分的清洁性、绝对的安全性、资源的相对广泛性和充足性、长寿命以及易于维护等其他常规能源所不具备的优点，符合保护环境和可持续发展的要求。光伏能源被认为是21世纪最重要的新能源，光伏发电对解决人类能源危机和环境问题具有重要的意义。

本书主要内容包括：太阳能简介、太阳电池原理、晶硅太阳电池、太阳能玻璃、硅薄膜太阳电池、薄膜生长中的量子态现象、多晶硅薄膜的制备、太阳电池应用系统、太阳电池多晶硅、物理法太阳电池多晶硅。

本书可作为太阳电池领域工作者和相关专业学生的参考书，也可作为太阳电池领域和将要进军该领域的大公司的专业知识培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

太阳能电池原理与应用/靳瑞敏编著. —北京：北京大学出版社，2011.5

(21世纪全国本科院校电气信息类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-18672-5

Ⅰ.①太…　Ⅱ.①靳…　Ⅲ.①太阳能电池—高等学校—教材　Ⅳ.①TM914.4

中国版本图书馆CIP数据核字（2011）第048357号

书　　　名：太阳能电池原理与应用
著作责任者： 靳瑞敏　编著
责 任 编 辑： 程志强
标 准 书 号： ISBN 978-7-301-18672-5/TP · 1161
出　版　者： 北京大学出版社
地　　　址： 北京市海淀区成府路205号　100871
网　　　址： http://www.pup.cn　http://www.pup6.com
电　　　话： 邮购部62752015　发行部62750672　编辑部62750667　出版部62754962
电 子 邮 箱： pup_6@163.com
印　刷　者：
发　行　者： 北京大学出版社
经　销　者： 新华书店
787毫米×1092毫米　16开本　13印张　297千字
2011年5月第1版　2011年5月第1次印刷
定　　　价： 25.00元

前　　言

太阳电池能否与常规能源发电技术竞争并大规模普及存在两个关键问题：一是具有比较低的生产成本；二是具有比较高的光电转换效率。目前，太阳电池可以分为以硅材料为主的晶硅太阳电池和薄膜太阳电池两大类。其中晶硅太阳电池是目前太阳电池市场的主流，晶硅太阳电池的光电转换效率与理论值相比已经相当接近，但是，占晶硅太阳电池成本大部分的硅材料价格居高不下，阻碍了它的进一步普及。薄膜太阳电池具有大规模普及的潜力，但是其光电转换效率和稳定性还有待进一步提高，这种提高从技术上来说是可行的，其进度有赖于对薄膜太阳电池材料和生产技术的研究进展。

本书就是沿着这两条主线展开的，也是作者作为博士和开展博士后工作的部分主要内容。这些工作成果包含科研工作组全体同仁的劳动，这在书中都做了说明。其中，蔡志端同志编写了第1、4章，南阳理工学院肖东岳同志编写了第8章的8.6、8.7和8.8部分，南阳理工学院王生钊博士编写了第5章和第8章的8.1、8.2、8.3、8.4和8.5部分，南阳理工学院石明吉博士编写了第9、10章。感谢南阳理工学院、郑州大学物理工程学院和安彩高科股份有限公司博士后工作站大量同仁对本书的大力支持，因为人数众多，这里不一一提及。本书具体分为10章：第1章是太阳能简介，包括太阳辐射和太阳能应用及太阳电池的发展；第2章是太阳电池原理，包括光伏效应、太阳电池的特点和分类；第3章是晶硅太阳电池，包括晶硅太阳电池生产的一般工艺及太阳电池组件；第4章是太阳能玻璃，包括压延光伏玻璃和浮法光伏玻璃等；第5章是硅薄膜太阳电池，包括透明导电氧化物薄膜和硅薄膜太阳电池；第6章是薄膜生长中的量子态现象；第7章是多晶硅薄膜的制备；第8章是太阳电池应用系统；第9章是太阳电池多晶硅；第10章是物理法太阳电池多晶硅。

本书可作为太阳电池领域工作者和相关专业学生的参考书，另外，本书结合了大量的太阳电池相关的生产一线的具体内容，因此也可作为太阳电池领域和将要进军该领域的大公司的专业知识培训教材。

由于太阳电池领域的技术进展迅速，产业能力进步很快，更主要的是作者水平有限，书中难免存在一些错误和不足，望读者不吝斧正！

靳瑞敏

2011年3月

序

目前全球大部分能耗来自于化石能源(煤炭、石油和天然气)，其他来自于新能源。世界能源委员会预测，按照资源探明储量和目前的需求速度，化石能源将走向枯竭，新能源特别是太阳能光伏能源，因其具有充分的清洁性、绝对的安全性、相对的充足性、长寿命以及易于维护等其他常规能源所不具备的优点，被认为是21世纪最重要的新能源，光伏发电对解决人类能源危机和环境问题具有重要的意义。

我国能源短缺，结构性矛盾特别突出。目前我国煤炭比例高达三分之二以上，这种不合理的能源结构不但造成煤的过分开采和资源浪费，而且煤的直接燃烧是造成了大气污染的主要原因。改变能源结构，开发利用太阳能电池技术，成为我国能源战线的一项紧迫任务。

我国发展太阳能光伏发电具有得天独厚的条件，我国有三分之二以上的地区年日照时数在2000小时以上，太阳能资源十分丰富，具有建设大型太阳能光伏发电站的极好条件。另外，目前我国还有部分无电人口，主要分布在边远贫困山区和岛屿，这些地方用常规能源联网解决不仅困难，而且也很不经济，采用光伏发电方式是极其合适的选择。目前我国光伏产业还处于初级阶段，发展前景广阔，光伏光电产业已成为我国乃至全世界最具竞争优势的新兴产业之一，深度发展的条件已具备，产业潜力巨大，已成为新能源产业发展的必然趋势和选择。为了推动我国光伏技术和产业的发展，国家制定了鼓励光伏产业发展的规划。

另外，我国正处在“调整和优化产业结构，促进产业结构升级，转变经济增长模式”时期，发展高科技光伏能源产业符合国家产业政策。国家产业结构调整为我国传统产业尽快转型提供了难得的历史机遇。传统产业转型的意义不仅仅局限于产能、销售、利润，更重要的是对社会的贡献和应尽的责任。

要实现产业转型，特别是转变为具有核心竞争力的高科技现代化企业，最关键的就是人的思想的转变和素质的提高，这就要求必须不断学习和更新知识。本书的出版为读者了解太阳电池研究现状及生产技术提供了很好的素材。

蔡志端

目　录

第 1 章　太阳能简介 …… 1
1.1　太阳辐射 …… 1
1.2　太阳能应用 …… 3
1.3　太阳电池的发展 …… 4
习题 …… 9
本章参考文献 …… 9
第 2 章　太阳电池原理 …… 10
2.1　光伏效应 …… 10
2.1.1　半导体简介 …… 10
2.1.2　电子-空穴对 …… 12
2.1.3　P-N 结 …… 13
2.1.4　P-N 结的能带结构 …… 14
2.1.5　光照下的 P-N 结 …… 15
2.1.6　光照下的 P-N 结电流方程 …… 16
2.1.7　太阳电池的表征参数 …… 17
2.1.8　太阳电池的等效电路 …… 18
2.2　太阳电池的特点 …… 19
2.3　太阳电池的分类 …… 19
2.3.1　晶硅太阳电池 …… 20
2.3.2　薄膜太阳电池 …… 21
习题 …… 23
本章参考文献 …… 24
第 3 章　晶硅太阳电池 …… 26
3.1　晶硅太阳电池生产的一般工艺 …… 26
3.1.1　硅片切割 …… 26
3.1.2　硅片的清洗 …… 27
3.1.3　制绒 …… 27
3.1.4　扩散 …… 28
3.1.5　等离子边缘刻蚀 …… 30
3.1.6　去磷硅玻璃 …… 30
3.1.7　制备减反射膜 …… 31
3.1.8　制作电极 …… 31
3.1.9　烧结 …… 31
3.1.10　测试 …… 32
3.2　晶硅太阳电池生产线设备 …… 32
3.3　影响太阳电池效率的因素及改进方法 …… 33
3.3.1　影响太阳电池效率的主要因素 …… 33
3.3.2　提高电池效率的方法 …… 33
3.4　太阳电池组件 …… 34
3.4.1　太阳电池组件的结构 …… 35
3.4.2　太阳电池组件的封装材料 …… 36
3.4.3　太阳电池组件的生产工艺 …… 37
3.4.4　太阳电池组件的生产设备 …… 40
习题 …… 42
本章参考文献 …… 42
第 4 章　太阳能玻璃 …… 43
4.1　太阳能玻璃简介 …… 43
4.2　压延光伏玻璃 …… 44
4.2.1　光伏玻璃原料选择的一般原则 …… 44
4.2.2　光伏玻璃的原料 …… 45
4.2.3　碎玻璃的使用 …… 47
4.2.4　光伏玻璃的化学组成 …… 47
4.2.5　压延光伏玻璃的生产 …… 48
4.3　浮法光伏玻璃 …… 48
4.3.1　浮法玻璃生产线 …… 48
4.3.2　浮法成形的特点 …… 49
4.3.3　浮法锡槽技术 …… 51
4.3.4　玻璃退火 …… 54
4.4　光伏玻璃减反膜 …… 56
4.4.1　生产过程中需要控制的要素 …… 57
4.4.2　溶胶-凝胶法的优缺点 …… 60

4.5 玻璃的钢化 …… 61
4.5.1 玻璃中的应力 …… 61
4.5.2 玻璃钢化方法 …… 62
4.5.3 钢化玻璃的特点 …… 63
4.6 低辐射玻璃 …… 64
4.6.1 玻璃对红外和紫外射线的吸收 …… 64
4.6.2 低辐射玻璃 …… 65
4.6.3 低辐射玻璃的生产方法 …… 65
习题 …… 66
本章参考文献 …… 66
第5章 硅薄膜太阳电池 …… 67
5.1 透明导电氧化物薄膜 …… 67
5.1.1 ZAO薄膜的特性 …… 67
5.1.2 太阳电池对TCO镀膜玻璃的性能要求 …… 69
5.1.3 ZAO导电膜的研究现状及制备方法 …… 70
5.1.4 磁控溅射镀膜的物理过程 …… 72
5.1.5 溅射镀膜的特点 …… 74
5.1.6 直流反应磁控溅射结构 …… 75
5.1.7 溅射操作程序 …… 76
5.1.8 TCO结构性能指标分析 …… 76
5.1.9 影响TCO薄膜性能的主要因素 …… 79
5.2 硅薄膜太阳电池的生产 …… 82
5.2.1 硅薄膜材料性能的表征 …… 83
5.2.2 非晶硅太阳电池制备的基本方法 …… 84
5.2.3 影响硅薄膜性能的主要因素 …… 86
5.2.4 非晶硅太阳电池的结构 …… 87
5.2.5 工业化非晶硅太阳电池的生产设备 …… 89
习题 …… 91
本章参考文献 …… 92
第6章 薄膜生长中的量子态现象 …… 94
6.1 现有几种主要的薄膜生长理论 …… 94
6.2 薄膜生长过程中的量子态现象 …… 97
6.3 量子态现象的特征 …… 102
6.4 量子态现象的原因分析 …… 103
6.5 量子态现象的物理思想 …… 105
6.6 等能量驱动原理 …… 107
习题 …… 108
本章参考文献 …… 109
第7章 多晶硅薄膜的制备 …… 111
7.1 常规电阻炉退火制备多晶硅薄膜的研究 …… 111
7.1.1 常规电阻炉退火的温度研究 …… 113
7.1.2 常规电阻炉退火的时间研究 …… 115
7.2 光退火制备多晶硅薄膜的研究 …… 119
7.2.1 光退火的温度研究 …… 119
7.2.2 光退火的时间研究 …… 121
7.3 常规电阻炉退火与光退火固相晶化的对比 …… 124
7.4 硅薄膜结构和性能的自然衰变 …… 127
7.5 关于硅薄膜与玻璃基底的结合问题 …… 129
7.6 光退火制备多晶硅薄膜的计算 …… 130
习题 …… 133
本章参考文献 …… 134
第8章 太阳电池应用系统 …… 135
8.1 独立型太阳电池系统 …… 135
8.1.1 独立太阳电池系统的特点 …… 136
8.1.2 独立太阳电池系统的基本组成 …… 137
8.1.3 太阳电池用蓄电池 …… 137
8.1.4 太阳电池组件的容量设计 …… 143
8.1.5 控制器 …… 144
8.1.6 太阳电池系统用灯具 …… 146
8.2 并网型发电系统 …… 146
8.2.1 并网系统电路的组成及总体设计 …… 147
8.2.2 光伏组件 …… 148
8.2.3 光伏并网逆变器 …… 148

8.3 混合型发电系统 …… 148
8.4 逆变器 …… 149
8.5 最大功率点跟踪系统 …… 151
8.6 太阳能庭院灯的设计安装 …… 153
8.6.1 系统设计所需的数据 …… 153
8.6.2 系统设计参数的确定 …… 153
8.6.3 系统定期检查 …… 154
8.7 LED 太阳能草坪灯的设计安装 …… 154
8.7.1 LED 太阳能草坪灯简介 …… 154
8.7.2 太阳能草坪灯的控制原理 …… 154
8.7.3 太阳能草坪灯充放电控制器的设计 …… 156
8.7.4 太阳能草坪灯的电路原理 …… 157
8.7.5 太阳能草坪灯系统组合中的几个问题 …… 158
8.8 光伏建筑一体化 …… 158
8.8.1 光伏建筑一体化的优势 …… 159
8.8.2 光伏建筑一体化的几种形式 …… 160
8.8.3 建筑一体化对电池组件的要求 …… 160
习题 …… 161
本章参考文献 …… 161
第9章 太阳电池多晶硅 …… 162
9.1 太阳电池材料的对比 …… 162
9.1.1 硅材料地位的确定 …… 162
9.1.2 体材料与薄膜材料的对比 …… 163
9.1.3 薄膜太阳电池的对比 …… 164
9.2 太阳电池多晶硅的现状 …… 167
9.3 硅及冶金硅 …… 168
9.3.1 硅的概况 …… 168
9.3.2 冶金硅的生产 …… 169
9.4 化学法太阳电池多晶硅 …… 172
9.4.1 改良西门子法 …… 173
9.4.2 改良西门子法的生产工艺 …… 174
9.4.3 锌还原法 …… 176
9.4.4 硅烷法 …… 177
习题 …… 178
本章参考文献 …… 178
第10章 物理法太阳电池多晶硅 …… 179
10.1 物理法太阳电池多晶硅简介 …… 179
10.2 物理法除杂方法 …… 180
10.2.1 吹气法 …… 180
10.2.2 造渣静置澄清法 …… 180
10.2.3 湿法冶金 …… 181
10.2.4 物理法真空冶炼 …… 182
10.2.5 多晶硅铸锭 …… 183
10.2.6 直拉单晶法 …… 188
10.2.7 电子束真空熔炼 …… 190
10.2.8 等离子感应熔炼 …… 191
10.2.9 磁场去除法 …… 192
10.3 太阳能级多晶硅国家标准的思考 …… 194
习题 …… 196
本章参考文献 …… 196

第1章 太阳能简介

万物生长靠太阳。地球上的风能、水能、海洋温差能、波浪能和生物质能以及部分潮汐能都来源于太阳;即使是地球上的化石燃料(如煤、石油、天然气等),从根本上说也是远古以来储存下来的太阳能。太阳能及太阳辐射能是什么?对人类有什么影响?人类利用太阳能主要有几种形式?太阳能电池经历了怎样的发展过程?这些问题都可以在本章找到答案。

1.1 太阳辐射

太阳是距离地球最近的一颗能够自己发光的天体,它给地球带来了光和热。太阳的活动来源于其中心部分,中心温度高达1500万摄氏度,在这里发生着核聚变,太阳能是太阳内部连续不断的核聚变反应产生的能量。聚变产生能量,能量被释放至太阳的表面,通过对流过程散发出光和热。太阳核心的能量需要经过几百万年才能到达它的表面,使太阳能够发光。到现在为止,太阳的年龄约为46亿年,它还可以继续燃烧约50亿年。根据现在的宇宙学理论,太阳存在的最后阶段,太阳中的氦将转变成重元素,太阳的体积也将开始不断膨胀,直至将地球吞没。在经过一亿年的红巨星阶段后,太阳将突然坍缩成一颗白矮星——所有恒星存在的最后阶段。再经历几万亿年,它将最终完全冷却。地球年消耗能量的总和只相当于太阳40分钟内投射到地球表面的能量[1],太阳辐射能来源于其内部的热核反应,每秒转换的能量约为4×10^{26}J,基本上都是以电磁辐射的形式发射出来,通常将太阳看成是温度6000K、波长0.3~3.0μm的辐射体,辐射波长的分布从紫外区到红外区。尽管地球所接收到的太阳辐射能量仅为太阳向宇宙空间放射的总辐射能量的二十二亿分之一,达到地球大气层外的太阳辐射能在132.8~141.8mW·cm^{-2}之间,被大气反射、散射和吸收之后,约有70%投射到地面,但也高达1.73×10^{15}W,也就是说太阳每秒钟照射到地球上的能量就相当于燃烧500万吨煤所释放的能量,是全球能耗的数万倍。

地面接收到的太阳辐射包括直接辐射和散射辐射。直接接收到的、不改变方向的太阳辐射称为直接辐射,被大气层反射和散射后方向改变的太阳辐射称为散射辐射。

为了定量描述太阳能,需要引入一些概念。在地球位于日地平均距离处时,地球大气上界垂直于太阳光线的单位面积在单位时间内所收到的太阳辐射的全谱总能量,称为太阳常数。太阳常数的数值为1353W·m^{-2}(瓦·$米^{-2}$)。将大气对地球表面接收太阳光的影响程度定义为大气质量(AM)。大气质量是一个无量纲量,它是太阳光线穿过地球大气的

路径与太阳光线在天顶角方向时穿过大气的路径之比，并假定在标准大气压(101325Pa)和气温的0℃时，海平面上太阳光垂直入射的路径为1。AM数值不同，太阳光谱会产生不同的变化。当太阳辐射强度为太阳能常数时，大气质量记为AM_0，AM_0光谱适合于人造卫星和宇宙飞船上的情况。大气质量AM_1的光谱对应于直射到地球表面的太阳光谱(其入射光功率为925W·cm^{-2})。图1.1给出了AM_0和AM_1两种条件下的太阳光谱，它们之间的差别是由大气对太阳光的吸收引起的衰减所造成的，主要来自臭氧层对紫外光的吸收和水蒸气对红外光的吸收，以及空气中尘埃和悬浮物的散射。图1.1中太阳光谱辐照度$E_\lambda = dE/d\lambda$，其中，E为单位波长间隔的太阳辐射度。太阳光谱的这些特点对太阳能电池材料的选择是一个很重要的因素[2]。

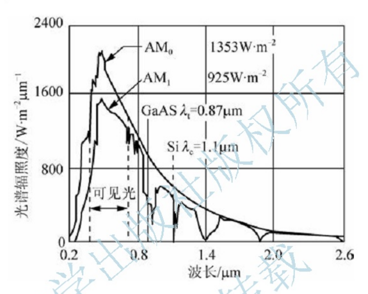


图1.1 AM_0和AM_1条件下太阳光谱

太阳活动同地球上的一些现象存在着密切的关系。现在，人们已经发现太阳活动在以下几方面对地球有显著的影响。太阳活动中的耀斑和黑子对地球的电离层、磁场和极区有显著的地球物理效应，使地面的无线电短波通信受到影响，甚至出现短暂的中断，这被称为“电离层突然骚扰”，这些反应几乎与大耀斑的爆发同时出现。磁场沿磁力线下来，与色球层气体相碰撞，使中性线两侧磁力线的足跟部位发光，成为人们所见到的耀斑。耀斑本身是磁场不稳定的结果，正是由于磁场的这种非平衡状态，导致了耀斑的爆发，以达到磁场新的平衡，耀斑的爆发过程同时也是大量能量的释放过程。较大的耀斑爆发不但使氢原子的热运动温度可达几千万甚至上亿摄氏度，并且有很强的X射线、紫外光线以及高能质子放出。这些强烈的辐射光线增加了氢原子的压力，使氢原子、离子及其他微粒以超过1000km·s^{-1}的速度抛出，称为太阳的微粒辐射。“磁暴”现象说明整个地球是一个大磁场，地球的周围充满了磁力线。当耀斑出现时，其附近向外发射高能粒子，带电的粒子运动时产生磁场，当它到达地球时，便扰乱原来的磁场，引起地磁的变动。发生磁暴时，磁场强度变化很大，对人类活动特别是与地磁有关的工作会有很大影响。太阳影响地球的另一个现象是极光现象：地球的南北两极地区，在晚上甚至在白天，常常可以看见天空中闪耀着淡绿色或红色、粉红色的光带或光弧，叫做极光。这是因为来自太阳活动的带电高能粒子流到达地球时，在磁场的作用下奔向极区，使极区高层大气分子或原子激发或电离而产生光。太阳的远紫外线和太阳风会影响大气的密度，大气密度的变化周期为11年，显然与太阳活动有关。太阳活动还可能影响到大气温度和臭氧层，进而影响到农作物的产量



和自然生态系统的平衡。由于太阳活动对人类有影响，特别是对航天、无线电通信、气象等方面影响显著，因此，研究太阳活动，特别是太阳耀斑发生的规律，并设法进行预报，对太阳能的利用具有重要的价值。

1.2　太阳能应用

原则上，太阳能可以转换为任何形式的能量。

（1）太阳能转换为热能是最常见的一种，光热利用主要为采暖，例如，家庭用的太阳能热水器。一般来说黑色吸收面吸收太阳辐射性能好，可以将太阳能转换成热能，但辐射热损失大；选择性吸收面具有高的太阳吸收比和低的发射比，吸收太阳辐射的性能好，且辐射热损失小，是比较理想的太阳能吸收面。

（2）太阳能—生物化学能转换。光化学反应不同于热化学反应，只要光的波长能被物质所吸收，即使在较低的温度下依然可以进行，光化学应用常见的有绿色植物的光合作用，通过植物的光合作用，太阳能把二氧化碳和水合成有机物(生物质能)并放出氧气。光合作用是地球上最大规模转换太阳能的过程，现代人类所用的燃料是远古和当今光合作用所固定的太阳能，目前，人们对光合作用的机理尚不完全清楚，能量转换效率一般只有百分之几，今后对其机理的研究具有重大的理论意义和实际意义。人类与动物的视觉，涂料与高分子材料的光致变性，及常见的照相光刻、有机物化学反应的光催化等都是太阳能—生物化学能转换。

（3）太阳能—机械能转换。20 世纪初，前苏联物理学家用实验证明光具有压力，并进一步提出，利用在宇宙空间中巨大的太阳帆，在阳光的压力作用下可推动宇宙飞船前进，将太阳能直接转换成机械能。通常，太阳能转换为机械能，需要通过中间过程进行间接转换。

（4）太阳能—光能转换。光电利用太阳能在光电建筑方面应用广泛，如太阳能屋顶、光伏幕墙等光电建筑一体化。根据我国所处的位置特点，太阳能电池板朝南才能更好地吸收太阳光。

太阳能应用涉及的技术问题很多，太阳辐射的能流密度低，在利用太阳能时为了获得足够的能量，必须采用一定的技术和装置，对太阳能进行采集、储存和利用。所以，根据太阳能的特点，具有共性的技术主要有 4 项，即太阳能采集、太阳能转换、太阳能储存和太阳能传输。

本书主要讲述太阳能—电能转换，称为光伏效应，就是通常所说的太阳能电池，简称太阳电池。太阳能热利用和太阳电池的应用如图 1.2、图 1.3、图 1.4、图 1.5 所示。



图 1.2　太阳能热利用(作者摄于西藏布达拉宫前)



图 1.3　神州七号太阳电池



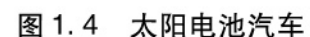

图 1.4　太阳电池汽车


图 1.5　太阳电池飞机

1.3　太阳电池的发展

爱迪生早在 1932 年就说过，人们迟早将不得不从太阳直接获得能量作为主要能源的供应[3]。20 世纪 50 年代，第一个实用化的硅太阳电池在美国贝尔实验室诞生了[4]，不久，它即被用于人造卫星的发电系统上。迄今为止，太空中成千上万的飞行器都装备了太阳电池发电系统。由于发电成本过高，太阳电池在地面的应用一直停滞不前。太阳电池应用不广，主要在航天、通信、导航、农业灌溉等领域作为补充能源。直到 70 年代，世界出现石油危机，地面大规模应用太阳电池发电系统才被列上许多国家的议事日程。进入 20 世纪 80 年代，人口快速增长和工业化造成了 3 个全球性难题：能源短缺、生态破坏和环境污染。因为人类所使用的能源 80% 以上是由矿物燃料提供的[5]，其中煤炭占 28%，石油超过 40%。人类每年要燃烧 40 亿吨煤、25 亿吨石油，并以每年大约 3% 的速度增长。矿物燃料燃烧排放的是温室气体和有毒物质，它们使地球的生态环境急剧恶化，例如，煤炭、石油燃烧排放的是二氧化碳，仅 2004 年二氧化碳的排放量就达到 275 亿吨，并且每年都在不断增加。二氧化碳等气体的排放带来的直接后果就是温室效应，引起气候异常变化带来的环境灾难。另外，矿物燃料的燃烧每年向大气释放的二氧化碳、二氧化硫以及氮氧化物等有害气体，是造成温室效应和酸雨的主要因素[6]。用煤发 1 度电需燃烧约 0.4kg 标准煤(1kg 原煤 = 0.7143kg 标准煤)，排放 0.272kg 粉尘、0.997kg 二氧化碳和 0.03kg 二氧化硫，换句话说，这 1 度电如果用太阳能发电就可以少放出 0.272kg 粉尘、0.997kg 二氧化碳和 0.03kg 二氧化硫。

人们认识到，常规能源不仅数量有限，而且使用时对环境的污染和生态平衡的破坏日益严重，威胁人类的正常发展。人类要生存下去，现代文明要持续地发展下去，必须寻找一条可持续发展的清洁的能源道路。1997 年，150 多个国家签署了《京都议定书》，要求世界各国改变能源利用方式，从煤和石油逐渐转变为可再生能源，减少温室气体的排放，希望彻底解决人类社会发展与能源短缺、环境污染之间的矛盾。但是，因为担心影响工业生产和人们的生活水平，主要温室气体排放国没有签署《京都协定书》，所以，限制人类对能源的消耗达到环境保护目的的方法，与人类提高生产和生活水平的愿望矛盾，因而很难达到。

我国是《京都议定书》的签字国，我国二氧化硫排放量居世界第一位，二氧化碳排放量居世界第一位。从 2012 年开始，我国将面临越来越大的减排义务和国际压力。同时，对我国人民来讲，也只有减排温室气体，才能逐步改善生存环境，这都要求我国大力发展可再生能源。自 1980 年以来，中国的能源总消耗量每年增长约 5%，是世界平均增长率的近 3 倍，目前的能源储量与未来发展需求之间存在着巨大的缺口，而这个缺口也将越来越



大。专家预测，到2020年，中国石油消费量将达到4亿5000万吨至6亿1000万吨，而国内可供应的却只有1亿8000万吨至2亿吨，缺口达2亿5000万吨至4亿3000万吨。由于中国石油产量不可能大幅增长，今后新增的石油需求量几乎要全部依靠进口，到2020年前后，我国的石油进口量有可能超过3亿吨，成为世界第一大油品进口国。作为稀缺资源，石油历来被视为战略物资，被世界各国所争夺。根据预测，2020年中国石油对外依存度将超过55%，使我国能源安全出现问题，天然气的进口依存度为25%～40%。而在2020年以后，中国国内能源供应缺口将进一步扩大。因此，国家《可再生能源中长期发展规划》（以下简称“规划”）提出在2020年将可再生能源占能源的总比重发展到15%，不过，《规划》并没有给太阳能提出很高的目标，到2020年，《规划》中要求的光伏发电量只有180万千瓦。这主要是因为太阳能的能量分布十分分散，并且制造太阳能设备需要比较高的能耗和碳排放量，这就需要降低太阳能材料的生产成本并提高其光电转换效率。

太阳能光伏发电具有无污染、资源的普遍性和不枯竭等优点，符合保护环境和可持续发展的要求。因此，全人类再次把目光集中到太阳能发电上，各国政府对此高度重视[7~12]，例如，美国政府1970年制定了一系列的建筑法规，1978年又将一些法规作为法律写进了国家能源法，硬性要求建筑必须与节能相结合，对购买太阳能系统的买主实行减免税收等优惠政策[13]，1997年又推出了“克林顿总统百万屋顶光伏计划”，计划到2010年要为100万美国家庭安装3～5kW的光伏屋顶，并公布了国家光伏计划和2020年～2030年的长期规划，新计划宏大且富有挑战性，美国将其与阿波罗登月计划相媲美，决心使光伏技术像其他能源技术一样发展，使太阳电池板安装在每一个房屋上。

德国的政策核心是优惠贷款、津贴以及对可再生能源生产者给予较高标准的固定补贴。1990年制定的《电力输送法》规定中型到大型电力用户按居民电价的90%支付风能、太阳能、水力以及生物质能生产的电力。投资可再生能源的企业，国家还以低于市场利率1～2个百分点的优惠利率，提供相当于设备投资成本75%的优惠贷款。德国从1999年起推行“10万屋顶”计划，准备在6年中资助10万户家庭装备太阳电池设备，计划的主要手段是由商业银行向消费者直接提供优惠贷款。

荷兰政府提供一系列财政、税收和金融优惠，促进可再生能源的开发利用，主要有加速企业折旧、税收抵扣、对可再生能源项目提供低于市场利率的优惠贷款，以及对利用可再生能源等有利于保环的家庭给予低息贷款等；对按国家要求购买了新能源电力的电力工地，采取按比例分配的方式将新能源电力销售给有关用户，以收回因此投入的燃料和设备成本；对制造了污染但无法再循环利用的企业，征收能源税；建立绿色定价计划，消费者可以在购买可再生能源电力时，得到奖励性津贴；制定以可再生能源为基础的电力国家标准，以支持企业的市场化努力。

英国和上述几个国家不同，它通过一种称为“非化石燃料义务”的政策手段，来促进可再生能源的发展。在“非化石燃料义务”政策框架内，电力供应商必须购买一定量的非化石能源电力。

日本开发的重点是太阳电池和风能，比较突出的项目是1997年之前推行的“万户屋顶”计划。该计划是通过对电力消耗征收附加税的方式筹资，对所有装备太阳能设备的家庭，给予相当于设备成本1/3的津贴，同时，电力部门承诺以市场价格回购太阳能装置生产的超出家庭消耗需求的电力。1997年通过的新能源法，其主要政策手段是政府动员各大能源供应商积极购买通过可再生能源方式生产的电力。电力公司要对利用可再生能源设备生产的电力支付零售电价，购电合同期为15年，合同期内购电价水平依市场电价随时调整[14]。

俄罗斯、印度、韩国、墨西哥、沙特、澳大利亚等国家都投入大量资金发展自己的光伏产业；希腊、日本、韩国、意大利、挪威、奥地利、西班牙、瑞典 8 国签订了合作项目，以期大规模利用太阳能发电。1996 年，联合国召开“世界太阳能高峰会议”，再次要求全球共同行动，广泛利用太阳能，会中发表了一系列重要文件，表明了联合国和世界各国对开发太阳能的坚定决心。欧盟会议推出“可再生能源白皮书”，要求大力生产光伏电池[15~18]。从 1999 年开始，光伏产业快速发展，最近十年中，光伏组件的产量增长近 10 倍，而价格下降了 3/4，近 5 年世界光伏产品的年平均增长率更是超过 30%。据美国世界观察研究所的报告预测，未来光伏产业将与资讯、通信产业一起，成为全球发展最快的产业。到 21 世纪中叶，光伏发电量将占世界总发电量的 1/5，太阳能将成为常规能源的重要替代者[19]。另外，生产规模的扩大与产品的价格成反比。随着太阳电池制作成本的降低和生产能力的提高，进一步降低成本的潜力使其完全有可能成为替代能源。表 1-1、表 1-2、表 1-3 分别列出 2001—2007 年世界各类太阳电池产量/MW、2000—2009 年中国太阳电池产量和安装量和 2004—2020 年部分国家和地区的光伏发电装机预测/GWp。

表 1-1　2001—2007 年世界各类太阳电池产量/MW[22]

年　份	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
单晶硅电池	133	183	237	409	672	1141	1651
多晶硅电池	205. 1	323. 8	467	727	1013. 9	1229. 7	1999
薄膜电池	36	30	43	65	107	191	350
总计	374. 1	536. 8	747	1201	1792. 9	2561. 7	4000

表 1-2　2000—2009 年中国太阳电池产量和安装量[22]

年度	太阳电池年产量/MW			年安装量/MW	累计安装量/MW
	非晶硅产量	晶体硅产量	年总产量		
2000	0. 6	2. 2	2. 8	3. 3	19
2001	0. 3	4	4. 3	4. 5	23. 5
2002	2	4	6	20. 3	45
2003	2	10	12	10	55
2004	5	45	50	10	65
2005	12	133	145. 7	5	70
2006	12	426	438	10	80
2007	28. 3	1059. 7	1088	20	100
2008	—	—	2000	40	140
2009	—	—	2800	160	300

表 1-3　2004—2020 年部分国家和地区的光伏发电装机预测/GWp[22]

年　份	2004	2010	2020
日本	1. 2	4. 7	30
欧洲	1. 2	6. 7	41
美国	0. 34	4. 6	36
中国	0. 065	0. 35	1. 8
其他	1. 195	3. 65	91. 2
合计	4	20	200



我国能源的紧缺现状有目共睹，能源紧缺已成为我国经济持续快速发展的瓶颈，随着我国经济的高速发展，能源消耗还将有大幅度的增加。考虑到环境保护的目标，大力发展可再生能源是最佳选择。我国太阳能资源极为丰富，陆地表面接收的太阳辐射能约为每年 50×10^{18} kJ，年辐射总量达到 335 ~ 837kJ · cm^{-2}。从全国太阳能年辐射总量的分布(如图 1.6 所示)来看，西藏、青海、新疆、内蒙古南部、山西、陕西北部、河北、山东、辽宁、吉林西部、云南中部和西南部、广东东南部、福建东南部、海南岛东部和西部以及台湾省的西南部等广大地区的太阳辐射总量很大，全国 2/3 国土年平均日照 2000 小时以上，仅 84 万平方千米的沙漠就有太阳能 8400 亿千瓦，是可再生能源中数量最大的，尤其是青藏高原地区最大，那里平均海拔在 4000m 以上，大气层薄而清洁，透明度好，纬度低，日照时间长，例如，被人们称为日光城的拉萨市 1961—1970 年年平均日照时间为 3005.7 小时，年平均晴天为 108.5 天，太阳总辐射为 816kJ。① 另外一方面，我国仍然有交通不方便的边远山区的供电问题得不到解决，因为长途供应成本太高，而太阳能发电主要用在独立用户系统，所以，这为我国太阳电池的发展应用提供了优越的条件和巨大的市场。2006 年是我国实施“中华人民共和国可再生能源法”的第一年，这为我国可再生能源的发展提供了法律的保证，也为我国太阳电池的发展提供了良好的发展机遇。2009 年，我国政府有关部门又下发了关于太阳电池应用特别是在建筑一体化方面的具体补贴政策，补贴额度超过光伏发电成本的近一半，大大推进了光伏发电的普及。

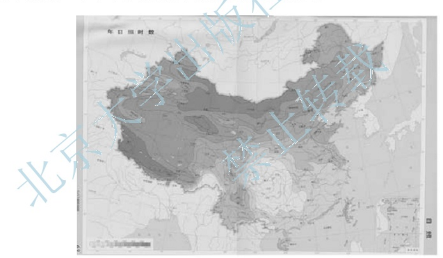


图 1.6　我国太阳能平均日照分布

太阳能发电的原理，即光伏效应，是 1839 年法国的 Becqueral 第一次在化学电池中观察到的[20]。1887 年，第一个太阳电池问世，其转换效率 1% ~2%；硅光电池出现于 1941 年，1876 年，在固态硒(Se)的系统中也观察到了光伏效应。1954 年，贝尔实验室 Chapin 等人开发出效率为 6% 的单晶硅光电池，硅太阳电池于 1958 年首先在航天器上得到应用。在随后的 10 多年里，硅太阳电池在空间应用中不断扩大，工艺不断改进，电池设计逐步定型。20 世纪 70 年代初，许多新技术引入到电池制造工艺，转换效率有了很大提高。与此同时，硅太阳电池开始了地面应用，20 世纪 70 年代末，地面太阳电池产量已经超过了空间电池产量，促使成本不断降低。20 世纪 80 年代初，硅太阳电池进入快速发展时期，技术进步和研究开

① 感谢河南省气象局提供资料

发使太阳电池的效率进一步提高，商业化生产成本持续降低，应用不断扩大。

从电池效率的发展划分，从1954年贝尔实验室Chapin等人开发出效率为6%的单晶硅太阳电池到1960年为第一个发展阶段，导致效率提升的主要技术是硅材料的制备工艺日趋完善、硅材料的质量不断提高，这一阶段电池效率为15%。1972年到1985年是第二个发展阶段，背电场电池（BSF）技术、"浅结"结构、绒面技术、密栅金属化是这一阶段的代表技术，电池效率提高到17%，电池成本大幅度下降。1985年后是电池发展的第三个阶段，各种各样的电池新技术和材料的出现，改进了电池性能，提高了其光电转换效率，例如表面与体钝化技术、Al/P吸杂技术、选择性发射区技术、双层减反射膜技术等。目前相当多的技术、材料和设备正在逐渐突破实验室的限制而应用到产业化生产中，高效太阳电池的概念也已经提出。太阳电池发展简况见表1-4。

表1-4　太阳电池发展简况

时　间	主要事件
1839	A. E. Becqueral 发现光伏现象
1887	第一个太阳电池问世（转换效率1%～2%）
1941	第一个单晶硅太阳电池问世
1954	太阳电池转换效率达到6%
1955	太阳电池开始商业运用
1958	太阳电池开始用于太空
1970	太阳电池开始地面应用
1984	首个薄膜太阳电池出现（非晶硅薄膜）
1985	太阳电池转换效率超过20%
1986	首个商用薄膜太阳电池应用
1990	太阳电池产业开始高速发展
1991	瑞士 Gratzel 教授研制的纳米 TiO_2 染料敏化太阳电池效率达到7%
1998	多晶硅太阳电池产量首次超过单晶硅太阳电池
1999	美国 NREL 的 M. A. Contreras 等报道铜铟锡（CIS）太阳电池效率达到18.8%
2000	WuX.，DhereR. G.，AibinD. S. 等报道碲化镉（CdTe）太阳电池效率达到16.4%
2002	多晶硅太阳电池售价约为$ 2.2/W
2003	德国 FraunhoferISE 的 LFC（Laserfired-Contact）晶体硅太阳电池效率达到20%
2004	德国 FraunhoferISE 多晶硅太阳电池效率达到20.3%
2006	世界第三代 CIGS 太阳能薄膜电池组件产能为17.5MW
2007	世界第三代 CIGS 太阳能薄膜电池组件产能为60.5MW
2008	中国引进首条 CIGS 太阳电池组件商业化生产线
2009	中国太阳电池产量达到4382MW，超过全球产量的40%

总之，由于太阳能发电具有充分的清洁性、绝对的安全性、资源的相对广泛性和充足



性、长寿命以及易于维护等其他常规能源所不具备的优点，光伏能源被认为是21世纪最重要的新能源，光伏发电对解决人类能源危机和环境问题具有重要的意义。

习　　题

一、填空题

（1）________是地球上一切能源的来源。

（2）地面接收到的太阳辐射包括________和________。

（3）太阳能可以转换的能量形式的主要种类有________、________、________和电能等。

二、问答题

（1）简述世界各国在推广太阳光伏发电过程中采取的主要措施。

（2）简述太阳电池的几个主要发展阶段。

本章参考文献

[1] 耿新华．南开大学稳步推进非晶硅太阳电池产业化[J]．天津科技，2001，（3）：29.

[2] 李海雁，杨锡震．太阳电池[J]．大学物理，2003，22(9).

[3] 李仲明．极富发展前景的多晶硅薄膜太阳电池[J]．新材料产业，2003，（7）：14－16.

[4] Lodhi M A K. Energy Converse[J]. Mgmt，1997，38(18)：1881.

[5] M. Cudzinovic，B. Sopori. Control of Back Surface Reflectance from aluminum alloyed contacts on silicon solar cells[C]. Proceedings 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference，May 1996.

[6] Joong Hyun Park，Do Young Kim，Jae Kyung Ko，et al. High temperature crystallized poly－Si on Mo substrates for TFT application[J]. Thin Solid Films，2003，427：303－308.

[7] 薛钰芝，张力，林纪宁．太阳能光伏技术的研究与发展[J]．大连铁道学院学报，2003，24(4)：71－74.

[8] 中国资源综合利用协会可再生能源专业委员会．中国光伏发电的技术现状及展望[J]．可再生能源，2002，103(3)：5－8.

[9] 蒋荣华，肖顺珍．硅基太阳电池与材料[J]．新材料产业，2003，116(7)：8－13.

[10] 梁宗存，沈辉，李戬洪．太阳电池研究进展[J]．能源工程，2000，4：8－11.

[11] 毛爱华．太阳电池研究和发展现状[J]．包头钢铁学院学报，2002，21(1)：94－98.

[12] 王文采．太阳电池[J]．现代物理知识，2000，90(6)：3－6.

[13] 王长贵．世界光伏发电技术现状与发展趋势[J]．新能源，2000，22(1)：44.

[14] 张扬，高辉．太阳能利用与环境可持续发展是统一框架下的系统工程——美洲百万太阳能屋顶计划启示，新能源[J]. 2000，22(9)：51.

[15] 王强，夏朝风．浅析太阳能光伏技术的发展[J]．新能源，2000，22(2)：44.

[16] 杨维菊．美国太阳能热利用考察及思考[J]．世界建筑．2003，(8)：83－85.

[17] 新绿色电源——太阳电池[J]．世界电子元器件，2001，4：38－40.

[18] P. Migliorato，in H. E. Maes，R. P. Mertens，R. J. Van Overstraeten（eds），Eur. Solid State Device Research Conf.，Leuven 14－17 Sept. 1992，Elsevier，Amsterdam，1992，89.

[19] I. Sakata，F. Aratani，K. Ishiyama，et al. PV Roadmap Toward 2030 in Japan. 15th PVSEC p31，2005.

[20] 赵玉文．太阳电池新进展[J]．物理，2004，33(2)：99－105.

[21] 梁宗存，沈辉，李戬洪，等．太阳电池及材料研究[J]．材料导论，2000，8（14）：38－40.

[22] 中国光伏产业发展研究报告．

第2章 太阳电池原理

太阳光是可以发电的,那么,太阳光是怎样发电的?为什么半导体材料具有这种奇异性质?太阳能光伏发电具有什么优点?太阳电池是怎么分类的?这些问题都可以在本章找到答案。

2.1 光伏效应

利用光伏效应直接将光能转换成电能的电池称为太阳电池。所谓光伏效应，是用适当波长的光照射到半导体上时，系统吸收光能后两端产生电动势的现象。

2.1.1 半导体简介

为了说明光伏效应这一概念，本节从半导体说起。固体材料按照导电性能，可分为绝缘体、导体和半导体。通俗地讲，能够导电的称为导体，不能导电的称为绝缘体，介于导体与绝缘体之间的称为半导体。

固体材料是由原子组成的，原子是由原子核及其周围的电子构成的，一些电子脱离原子核的束缚，能够自由运动时，称为自由电子。金属之所以容易导电，是因为在金属体内有大量能够自由运动的电子，在电场的作用下，这些电子有规则地沿着电场的相反方向流动，形成了电流。自由电子的数量越多，或者它们在电场的作用下有规则流动的平均速度越高，电流就越大，这种运载电量的粒子称为载流子。在常温下，绝缘体内仅有极少量的自由电子，因此对外不呈现导电性。半导体内有少量的自由电子，在一些特定条件下才能导电。半导体的导电能力介于导体与绝缘体之间。

从能带的角度解释，半导体的导电性介于导体和绝缘体之间的原因在于半导体能带的带隙。自由空间的电子所能得到的能量值基本上是连续的，但在半导体中，由于量子效应，孤立原子中的电子占据非常固定的一组分立的能线，当孤立原子相互靠近时，由于各原子的核外电子相互作用，本来在孤立原子状态时分离的能级扩展，相互重叠，变成带状，称为能带。

0K(开氏温度)时电子在能带中所占据的最高能级称为费米能级。能带中电子按能量从高到低的顺序依次占据能级。与最外层价电子能级对应的能带称为价带。价带上方是未被电子占据的空能带。价电子到达该空能带后将能参与导电，该空能带又称为导带。能带被价带占据的方式决定了介质的导电性能。导体中存在部分被电子占据、能参与导电的导



带，导带中的电子在本带内跃迁所需的能量非常小，使得电子的动量发生连续改变，因而形成宏观定向移动；绝缘体中只存在满带和空带，电子的跃迁只能在不同能带之间进行，这就需要很大的能量，一般不易发生；半导体中的能带虽然也是满带，但是满带和空带之间的能隙非常小或有交叠，在外界的作用下(如光照、升温等)很容易形成一个导带，但它的导电能力远不及导体。不同材料的导电性如图2.2所示。

半导体中能量最高的几个能带分别是导带和价带。电子就处于导带中，一般是在导带底附近，导带底就相当于电子的势能；空穴就处于价带中，一般是在价带顶附近，价带顶就相当于空穴的势能。价带和导带之间不存在能级的能量范围叫做禁带。禁带的能量宽度便称为带隙。(能带和带隙如图2.1所示)

由于带隙反映了固体原子中最外层被束缚电子变为自由电子所需的能量，因此，带隙决定了固体的导电特性。那么，半导体的带隙和绝缘体、金属的带隙又有什么区别呢？绝缘体的带隙宽，电子几乎不能从价带跃迁到导带，故具有很高的电阻率，几乎不导电；金属的带隙为零，价带电子全为自由电子，因此导电性能很强；对于半导体而言，其带隙较窄，当温度升高、受到光照或者经过掺杂后，半导体价带中的电子很容易就能够从价带跃迁到导带，此时半导体的载流子数量大量增加，其导电性能也就大大增加了。

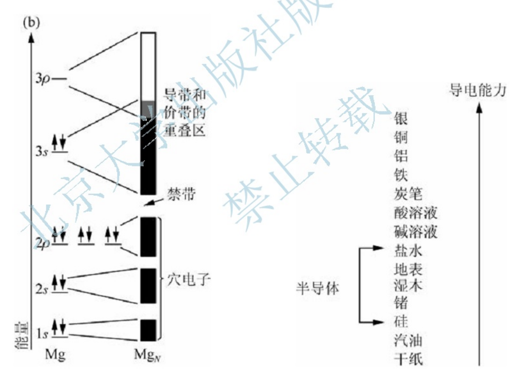


图2.1 能带和带隙　　　　图2.2 不同材料的导电性

半导体材料是一类具有半导体性能、可用来制作半导体器件和集成电路的电子材料，其电导率在$10^{-9}\sim10^{-3}\Omega\cdot cm^{-1}$范围内。半导体材料的电学性质对光、热、电、磁等外界因素的变化十分敏感，在半导体材料中掺入少量杂质可以控制这类材料的电导率。首先，掺入微量的杂质可以使半导体的导电能力大大增强。其次，通过控制温度可以控制半导体的导电性能。当环境温度升高时，半导体的导电能力就会显著地增加；当环境温度下降时，半导体的导电能力就会显著地下降，这种特性称为半导体的热敏性。热敏电阻就是利用半导体的这种特性制成的。此外，很多半导体对光十分敏感，当有光照射时，这些半导体就像导体一样。

尽管半导体材料种类众多，但是归结起来都有以下相同的基本特征。①电阻率特性。

电阻率在杂质、光、电、磁等因素的作用下，可以在大范围内波动，从而使其电学性能可以被调控。②导电特性。有两种导电的载流子，一种是电子，为带负电荷的载流子；另一种就是空穴，为带正电荷的载流子。而在普通的金属导体中，仅仅有电子。③负的电阻率温度系数。随着温度的升高，其电阻率下降。而金属则恰恰相反，随着温度的升高，其电阻率增大。④整流特性。半导体有实现单向导电的性能。⑤光电特性。能在太阳光的照射下产生光生电荷载流子效应。

正是利用半导体材料的这些性质，才制造出功能多样的半导体器件。

半导体材料按化学成分和内部结构，大致可分为以下 4 类。

（1）元素半导体有锗、硅等。20 世纪 50 年代，锗在半导体中占主导地位，但锗半导体器件的耐高温和抗辐射性能较差，到 20 世纪 60 年代后期逐渐被硅材料取代。用硅制造的半导体器件，耐高温和抗辐射性能较好，特别适宜制作大功率器件。因此，硅已成为应用最多的一种半导体材料。

（2）化合物半导体。由两种或两种以上的元素化合而成的半导体材料。它的种类很多，重要的有砷化镓、磷化铟、锑化铟、碳化硅、硫化镉及镓砷硅等。其中，砷化镓是制造微波器件和集成电路的重要材料，碳化硅由于其抗辐射能力强、耐高温和化学稳定性好，在航天领域有着广泛应用。

（3）无定形半导体材料。是一种非晶体无定形半导体材料，分为氧化物玻璃和非氧化物玻璃两种。这类材料具有良好的开关和记忆特性，以及很强的抗辐射能力，主要用来制造阈值开关、记忆开关和固体显示器件。

（4）有机半导体材料。已知的有机半导体材料有几十种，其中的一些目前尚未得到应用。

2.1.2 电子-空穴对

纯净的半导体称为本征半导体，以下以硅原子的简化原子模型来说明。在温度为 0K 且没有外界激发时，每一个电子均被共价键所束缚。在室温条件下，或者从外界获得一定的能量(如光照、升温、电磁场激发等)，部分价电子就会获得足够的能量而挣脱共价键的束缚，成为自由电子，这称为本征激发。理论和实验表明：在常温(300K)下，硅共价键中的价电子只要获得大于电离能(1.1eV)的能量便可激发成为自由电子，自由电子在外加电场的作用下可以移动。自由电子移动后在原来共价键中留下的空位称为空穴。

当空穴出现时，相邻原子的价电子就比较容易离开它所在的共价键而填补到这个空穴中，使该价电子原来所在共价键中出现一个新的空穴，这个空穴又可能被相邻原子的价电子填补，再出现新的空穴。价电子填补空穴的这种运动无论在形式上还是效果上都相当于带正电荷的空穴在运动，且运动方向与价电子运动方向相反。为了区别于自由电子的运动，把这种运动称为空穴运动，并把空穴看成是一种带正电荷的载流子。

在空穴和自由电子不断产生的同时，原有的空穴和自由电子也会不断地复合，达到一种平衡。所以，半导体中导电物质就是自由电子和空穴。在本征半导体的晶体结构中，每一个原子与相邻的 4 个原子结合。每一个原子的价电子与另一个原子的一个价电子组成一个电子对。这对价电子是每两个相邻原子共有的，它们把相邻原子结合在一起，构成所谓共价键的结构，如图 2.3 所示。

在本征半导体内部，自由电子与空穴总是成对出现的，因此，将它们称为电子-空穴



对。当自由电子在运动过程中遇到空穴时可能会填充进去从而恢复一个共价键，与此同时，消失一个电子-空穴对，这一相反过程称为复合。在一定条件下，产生的电子-空穴对和复合的电子-空穴对数量相等，达到相对平衡，这种相对平衡属于动态平衡，达到动态平衡时，电子-空穴对维持一定的数目。与金属导体中只有自由电子不同，半导体中存在着自由电子和空穴两种载流子，这也是半导体与导体导电方式的不同之处。

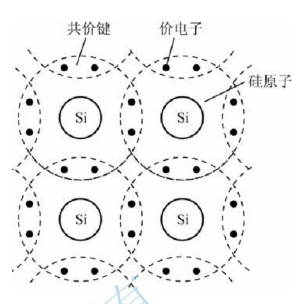


图 2.3　本征硅共价键结构图

如果对半导体施加外界作用(如光照)，破坏了热平衡条件，使半导体处于与热平衡相偏离的状态，则称为非平衡状态。处于非平衡状态的半导体，其载流子比平衡状态时多出来的那一部分载流子称为非平衡载流子。

2.1.3　P-N 结

在本征半导体材料中掺入Ⅴ族杂质元素(磷、砷等)，杂质提供电子，使得其中的电子浓度大于空穴浓度，就形成 N 型半导体材料(如图 2.4 所示)，杂质称为施主。此时电子浓度大于空穴浓度，为多数载流子；而空穴的浓度较低，为少数载流子。同样，在半导体材料中掺入Ⅲ族杂质元素(如硼等)，使其中的空穴浓度大于电子浓度，成为 P 型半导体(如图 2.5 所示)。以硅为例，在高纯硅中掺入一点硼、铝、镓等杂质就是 P 型半导体，掺入一点磷、砷、锑等杂质就是 N 型半导体。在 N 型半导体中，把非平衡电子称为非平衡多数载流子，非平衡空穴称为非平衡少数载流子。对 P 型半导体则相反。在半导体器件中，非平衡少数载流子往往起着重要的作用。

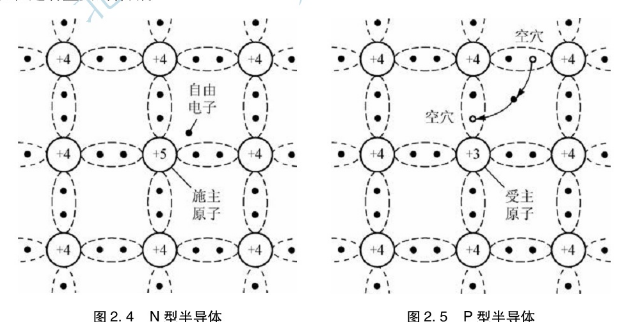
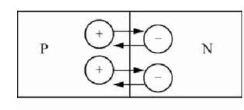


图 2.4　N 型半导体　　　　图 2.5　P 型半导体

无论是 N 型半导体材料还是 P 型半导体材料，当它们独立存在时，都是电中性的，电离杂质的电荷量和载流子的总电荷数是相等的。当两种半导体材料连接在一起时，对 N 型

半导体材料而言，电子是多数载流子，浓度高；而在 P 型半导体中，电子是少数载流子，浓度低。由于浓度梯度的存在，势必会发生电子的扩散，即电子由高浓度的 N 型半导体材料向低浓度的 P 型半导体材料扩散，在 N 型半导体和 P 型半导体的界面形成 P－N 结。(如图 2.6 所示）在 P－N 结界面附近，N 型半导体中的电子浓度逐渐降低，而扩散到 P 型半导体中的电子和其中的多数载流子空穴复合而消失，因此，在 N 型半导体靠近界面附近，由于多数载流子电子浓度的降低，使电离杂质的正电荷数高于剩余电子的负电荷数，出现了正电荷区域。同样，在 P 型半导体中，由于空穴从 P 型半导体向 N 型半导体扩散，在靠近界面附近，电离杂质的负电荷数高于剩余空穴浓度的正电荷数，出现了负电荷区域。此区域就称为P－N结的空间电荷区，正、负电荷区形成了一个从 N 型半导体指向 P 型半导体的电场，称为内建电场，又称为势垒电场。由于此处的电阻特别高，也称阻挡层。此电场对两区多数载流子（多子）的扩散有抵制作用，而对少数载流子（少子）的漂移有帮助作用，直到扩散流等于漂移流时达到平衡，在界面两侧建立起稳定的内建电场。所谓扩散，是指在外加电场的影响下，一个随机运动的自由电子在与电场相反的方向上有一个加速运动，它的速度随时间不断地增加。除了漂移运动以外，半导体中的载流子也可以由于扩散而流动。像气体分子那样，任何粒子过分集中时，若不受到限制，它们就会自己散开。此现象的基本原因是这些粒子无规则的热运动。随着扩散的进行，空间电荷区加宽，内电场增强，由于内电场的作用是阻碍多子扩散，促使少子漂移，所以，当扩散运动与漂移运动达到动态平衡时，将形成稳定的 P－N 结。P－N 结很薄，结中电子和空穴都很少，但在靠近 N 型半导体一边有带正电荷的离子，靠近 P 型半导体一边有带负电荷的离子。由于空间电荷区内缺少载流子，所以又称 P－N 结为耗尽层区。



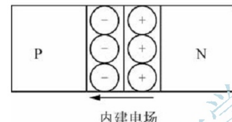


图 2.6　半导体 P－N 结的形成原理

当具有 P－N 结的半导体受到光照时，其中电子和空穴的数目增多，在 P－N 结的局部电场作用下，P 区的电子移动到 N 区，N 区的空穴移动到 P 区，这样在 P－N 结的两端就有电荷积累，形成电势差。

2.1.4　P－N 结的能带结构

由于载流子的扩散和漂移，导致空间电荷区和内建电场的存在，引起该部分的电势 V 和相关空穴势能(eV)或电子势能(－eV)随位置的改变，最终改变了 P－N 结处的能带结构。内建电场是从 N 型半导体指向 P 型半导体的，因此，沿着电场的方向，电势从 N 型半导体到 P 型半导体逐渐变低，带正电的空穴的势能也逐渐降低，而带负电的电子的势能则逐渐升高。也就是说，空穴在 N 型半导体势能高，在 P 型半导体势能低。如果空穴从 N 型半导体移动到 P 型半导体，需要克服内建电场形成的势垒；相反，对电子而言，在 N 型半导体势能低，在 P 型半导体势能高，如果从 N 型半导体移动到 P 型半导体，则需要克服一个势垒。

当 N 型半导体和 P 型半导体材料组成 P－N 结时，由于空间电荷区导致的电场，在 P－N结处能带发生扭曲，此时导带底能级、价带顶能级、本征费米能级和缺陷能级都发



生了相同幅度的弯曲。但是，在动态平衡时，N 型半导体和 P 型半导体的费米能级是相同的。因此，在平衡 P－N 结的空间电荷区两端的电势差 V 就等于原来 N 型半导体和 P 型半导体的费米能级之差。由以上可知，P－N 结的 N 型半导体和 P 型半导体的掺杂浓度越高，两者的费米能级相差越大，禁带越宽，P－N 结的接触电势差 V 就越大。

2.1.5 光照下的 P－N 结

当 P－N 结受到光照时，样品对光子的本征吸收和非本征吸收都将产生光生载流子。但能引起光伏效应的只能是本征吸收所激发的少数载流子。因为 P 区产生的光生空穴，以及 N 区产生的光生电子都属于多子，都被势垒阻挡而不能过结。只有 P 区的光生电子、N 区的光生空穴和结区的电子–空穴对(少子)扩散到结电场附近时能在内建电场作用下漂移过结。光生电子被拉向 N 区，光生空穴被拉向 P 区，即电子–空穴对被内建电场分离。这导致在 N 区边界附近有光生电子积累，在 P 区边界附近有光生空穴积累。它们产生一个与热平衡 P－N 结的内建电场方向相反的光生电场，其方向由 P 区指向 N 区。此电场使势垒降低，其减小量即光生电势差，P 端正，N 端负。于是有结电流由 P 区流向 N 区，其方向与光电流相反。光激发半导体形成电子–空穴对示意图如图 2.7 所示。

实际上，并非所产生的全部光生载流子都对光生电流有贡献。设 N 区中空穴在寿命 τ_p 的时间内扩散距离为 L_p，P 区中电子在寿命 τ_n 的时间内扩散距离为 L_n。$L_n + L_p = L$ 远大于 P－N 结本身的宽度，所以，可以认为在结附近平均扩散距离 L 内所产生的光生载流子都对光生电流有贡献。而产生的位置与结区的距离超过 L 的电子–空穴对，在扩散过程中将全部复合掉，对 P－N 结光电效应无贡献。

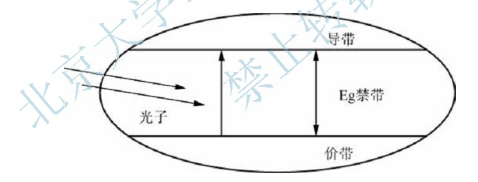


图 2.7 光激发半导体形成电子–空穴对示意图

为了理解上述过程，这里简单介绍一下载流子寿命、迁移率和扩散长度等概念。

非平衡载流子在复合前的平均生存时间称为非平衡载流子寿命。在热平衡情况下，电子和空穴的产生率等于复合率，两者的浓度维持平衡。在外界条件作用下(如光照)，将产生附加的非平衡载流子，即电子–空穴对；外界条件撤销后，由于复合率大于产生率，非平衡载流子将逐渐复合消失，回到热平衡状态。非平衡载流子的浓度随时间的衰减一般服从指数规律。在半导体器件中非平衡少数载流子寿命简称少子寿命。

复合过程大致可分为两种：电子在导带和价带之间直接跃迁，引起一对电子–空穴的消失，称为直接复合；电子–空穴对也可能通过禁带中的能级(复合中心)进行复合，称为间接复合。每种半导体的少子寿命并不是固定的，它将随化学成分和晶体结构的不同而大幅度变化。迁移率是指载流子(电子和空穴)在单位电场作用下的平均漂移速度，即载流子在电场作用下运动快慢的量度，运动得越快，迁移率越大，运动得慢，迁移率小。同一种

半导体材料中，载流子的类型不同，迁移率也不同，一般电子的迁移率高于空穴。在恒定电场的作用下，载流子的平均漂移速度只能取一定的数值，这意味着半导体中的载流子并不是不受任何阻力，不断被加速的。事实上，载流子在其热运动的过程中，不断地与晶格、杂质、缺陷等发生碰撞，无规则地改变其运动方向，即发生了散射。无机晶体不是理想晶体，而有机半导体本质上是非晶态，存在着晶格散射、电离杂质散射等，因此载流子迁移率只能有一定的数值。

由于少数载流子存在一定的寿命，即少子寿命。因此，少数载流子在扩散的过程中，必将一边扩散一边复合，待走过一段距离后少数载流子也就消失了，走过的这一段也就是所谓扩散长度。

半导体的光吸收。半导体对光的吸收主要由半导体材料的禁带宽度所决定。对一定禁带宽度的半导体，频率小的低能量光子，半导体对它的吸光程度小，大部分光都能穿透；随着频率变高，半导体吸收光的能力急剧增强。实际上，半导体的光吸收由各种因素决定，这里仅考虑在太阳电池上用到的电子能带间的跃迁。一般禁带宽度越宽，对某个波长的吸收系数就越小。除此以外，光的吸收还依赖于导带、价带的态密度。详细划分为两种情况：光为价带电子提供能量，直接使它跃迁到导带，在跃迁过程中，能量和动量守恒，对没有声子参与的情况，即不伴随有动量变化的跃迁称为直接跃迁；反之，伴随声子的跃迁称为间接跃迁。所以，制造太阳电池时，用直接跃迁型材料，即使厚度很薄，也能充分地吸收太阳光，而用间接跃迁型材料，没有一定的厚度，就不能保证光的充分吸收。但是，作为太阳电池必要的厚度，并不是仅仅由吸收系数来决定的，它与少数载流子的寿命也有关系，当半导体掺杂时，吸收系数将向高能量一侧发生偏移。

2.1.6 光照下的 P－N 结电流方程

与热平衡时比较，有光照时，P－N 结内将产生一个附加电流（光电流）I_p，其方向与 P－N结反向饱和电流 I_o 相同，一般 $I_p \geq I_o$。此时

$$I = I_o e^{qU/kT} - (I_o + I_p)$$

令 $I_p = SE$，则

$$I = I_o e^{qU/kT} - (I_o + SE)$$

光照下的 P－N 结外电路开路时 P 端对 N 端的电压，即上述电流方程中 $I = 0$ 时的 U 值为开路电压，用符号 U_{oc} 表示。

$$0 = I_o e^{qU/kT} - (I_o + SE)$$

$$U_{oc} = (kT/q)\ln(SE + I_o)/I_o \approx (kT/q)\ln(SE/I_o)$$

光照下的 P－N 结，外电路短路时，从 P 端流出，经过外电路，从 N 端流入的电流称为短路电流，用符号 I_{sc} 表示，即上述电流方程中 $U = 0$ 时的 I 值，得 $I_{sc} = SE$。

U_{oc} 与 I_{sc} 是光照下 P－N 结的两个重要参数，在一定温度下，U_{oc} 与光照度成对数关系，但最大值不超过接触电势差 U_D。弱光照下，I_{sc} 与光照度有线性关系。①无光照时的热平衡态，半导体有统一的费米能级，势垒高度为 $qU_D = E_{FN} - E_{FP}$。②稳定光照下 P－N 结外电路开路时，由于光生载流子积累而出现光生电压，U_{oc} 不再有统一的费米能级，势垒高度为 $q(U_D - U_{oc})$。③稳定光照下 P－N 结外电路短路时，P－N 结两端无光生电压，势垒高度为 qU_D，光生电子–空穴对被内建电场分离后流入外电路形成短路电流。④有光照有负



载，一部分光电流在负载上建立起电压 U_f，另一部分光电流被 P－N 结因正向偏压引起的正向电流抵消，势垒高度为 $q(U_D-U_f)$。

不同类型的半导体间接触（构成 P－N 结）或半导体与金属接触时，因电子（或空穴）浓度差而产生扩散，在接触处形成势垒，因而这类接触具有单向导电性。利用 P－N 结的单向导电性，可以制成具有不同功能的半导体器件，如二极管、三极管、晶闸管等。P－N 结还具有许多其他重要的基本属性，包括电流电压特性、电容效应、隧道效应、雪崩效应、开关特性和光电伏特效应等，其中，电流电压特性又称为整流特性或伏安特性，是P－N结最基本的特性，而太阳能光电转换则是利用 P－N 结内建电场产生的光电伏特效应。

2.1.7 太阳电池的表征参数

太阳电池的工作原理是基于光伏效应的。当光照射太阳电池时，将产生一个由 N 区到 P 区的光生电流 I_{ph}。同时，由于 P－N 结二极管的特性，存在正向二极管电流 I_D，此电流方向从 P 区到 N 区，与光生电流相反。因此，实际获得的电流 I 为

$$I=I_{ph}-I_D=I_{ph}-I_o\left[\exp\left(\frac{qU_D}{nk_BT}\right)-1\right] \tag{2-1}$$

式中 U_D为结电压；I_o为二极管的反向饱和电流；I_{ph}为与入射光强度成正比的光生电流，其比例系数是由太阳电池的结构和材料的特性决定的；n 称为理想系数（n 值），是表示P－N结特性的参数，通常在 1～2 之间；q 为电子电荷；K_B 为波尔兹曼常数；T 为温度。

如果忽略太阳电池的串联电阻 R_s，U_D即为太阳电池的端电压 V，则（2－1）式可写为

$$I=I_{ph}-I_o\left[\exp\left(\frac{qU}{nk_BT}\right)-1\right] \tag{2-2}$$

当太阳电池的输出端短路时，$U=0(U_D\approx0)$，由（2－2）式可得到短路电流为

$$I_{sc}=I_{ph}$$

简单地说，短路电流就是太阳电池从外部短路时测得的最大电流，用 I_{sc}表示。它是光电池在一定的光强下，外电路中所能得到的最大电流。在不考虑其他损耗的情况下，太阳电池的短路电流等于光生电流 I_L，与入射光的强度成正比。

当太阳电池的输出端开路时，$I=0$，由（2－1）和（2－2）式可得到开路电压为

$$U_{oc}=\frac{nk_BT}{q}\ln\left(\frac{I_{sc}}{I_o}+1\right) \tag{2-3}$$

简单地说，开路电压就是受光照的太阳电池处于开路状态，光生载流子只能积累于P－N结的两端产生光生电动势时在太阳电池两端测得的电势差，用符号 U_{oc}表示。

当太阳电池连接上负载 R 时，所得的伏安特性曲线如图 2.8 所示。负载 R 可以从零到无穷大。当负载 R_m 使太阳电池的功率输出为最大时，它对应的最大功率 P_m 为

$$P_m=I_mU_m \tag{2-4}$$

式中 I_m 和 U_m 分别为最佳工作电流和最佳工作电压。

把太阳电池连接上负载，负载中便有电流流过，该电流称为太阳电池的工作电流，也称为负载电流或输出电流。负载两端的电压称为太阳电池的工作电压。太阳电池的工作电压和工作电流是随负载电阻变化的，将不同阻值所对应的工作电压和工作电流值画成曲线就得到太阳电池的伏安特性曲线（如图 2.8 所示）。

如果选择的负载电阻值能使输出电压和输出电流的乘积最大，即获得了最大输出功率，用

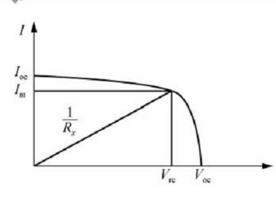


图 2.8　太阳电池的伏安特性曲线

符号 P_{max} 表示。此时的工作电压和工作电流称为最佳工作电压和最佳工作电流，分别用符号 V_{mp} 和 I_{mp} 表示。

将 U_{oc} 与 I_{sc} 的乘积与最大功率 P_m 之比定义为填充因子 FF，则

$$FF=\frac{P_m}{U_{oc}I_{oc}}=\frac{U_m I_m}{U_{oc}I_{oc}} \tag{2-5}$$

FF 为太阳电池的重要表征参数，FF 愈大则输出的功率愈高，FF 取决于入射光强、材料的禁带宽度、理想系数、串联电阻和并联电阻等。

填充因子 FF 是衡量太阳电池输出特性的重要参数，它是最大输出功率与开路电压和短路电流乘积之比，是代表太阳电池在连接最佳负载时，能输出的最大功率的特性，其值越大表示太阳电池的输出功率越大。FF 的值始终小于 1，可由以下经验公式给出

$$FF=\frac{U_{oc}-\ln\left(U_{oc}+0.72\right)}{U_{oc}+1}$$

式中 U_{oc} 是归一化的开路电压。

太阳电池的光电转换效率，是指在外部回路上连接最佳负载电阻时的最大能量转换效率，等于太阳电池的输出功率与入射到太阳电池表面上的能量之比。光电池将光能直接转换为有用电能的转换效率是判别电池质量的重要参数，用 η 表示，即电池的最大输出功率与入射光功率之比：

$$\eta=\frac{P}{P_m}=\frac{I_{mp}U_{mp}}{P_{in}}=FF\cdot U_{oc}\cdot I_{sc} \tag{2-6}$$

2.1.8　太阳电池的等效电路

太阳电池可用 P－N 结二极管 D、恒流源 I_{ph}、太阳电池的电极等引起的串联电阻 R_s 和相当于 P－N 结泄漏电流的并联电阻 R_{sh} 组成的电路来表示，如图 2.9 所示，该电路为太阳电池的等效电路，由等效电路图可以得出太阳电池两端的电流和电压的关系为

$$I=I_{ph}-I_o\left\{\exp\left[\frac{q(U+R_sI)}{nk_BT}\right]-1\right\}-\frac{U+R_sI}{R_{sh}} \tag{2-7}$$

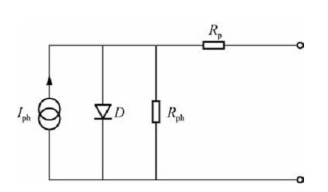


图 2.9　太阳电池的等效电路图

为了使太阳电池输出更大的功率，必须尽量减小串联电阻 R_s，增大并联电阻 R_{sh}。

从上面的介绍可以看出，如果太阳电池处在开路状态，那么被内建电场分离的光生电子和光生空穴分别在空间电荷区的两侧积累起来的 P 区和 N 区，形成光生电压。若连接上负载，就有光生电流通过，这样就将光能转换为电能[1-4]，这就是太阳电池的工作原理。

2.2　太阳电池的特点

太阳能光伏发电具有的许多优点是未来能源非常需要的。①它不受地域限制，有阳光就可发电；②发电过程是简单的物理过程，无任何废气废物排出，对环境基本上没有任何影响；③太阳电池静态运行，无运转部件，无磨损，可靠性高，没有任何噪音；④发电功率由太阳电池决定，可按所需功率装配成任意大小；⑤既便于作为独立能源，也可与别的电源联网使用；⑥寿命长(可达 20 年以上)；⑦太阳电池重量轻、性能稳定、灵敏度高；⑧太阳寿命达 60 亿年[5]，因而太阳能发电相对来说是无限能源。⑨它是一种通用的电力技术，可以用在许多或大或小的领域，可用于任何有阳光的地方，可以安装到任何物体的表面，也可以集成到建筑结构中，容易实现无人化和全自动化。

由于以上的这些特点，太阳电池在各国空间技术中有着广泛的应用。2004 年发表的欧盟光伏研发路线图指出，2000 年常规能源和核能在能源结构中的比例大约为 80%，可再生能源的比例为 20%，在可再生能源中主要是生物能，太阳能占的比例很小，但到 2050 年常规能源和核能的比例将下降到 47%，可再生能源上升到 53%。在可再生能源中，太阳能(包括太阳能热利用和太阳能发电)将占据首位，占总能源的 29%。特别值得指出的是，其中仅太阳能发电就占总能源的 25%[6]。2000—2100 年太阳能发电在能源市场的预测如图 2.10 所示。

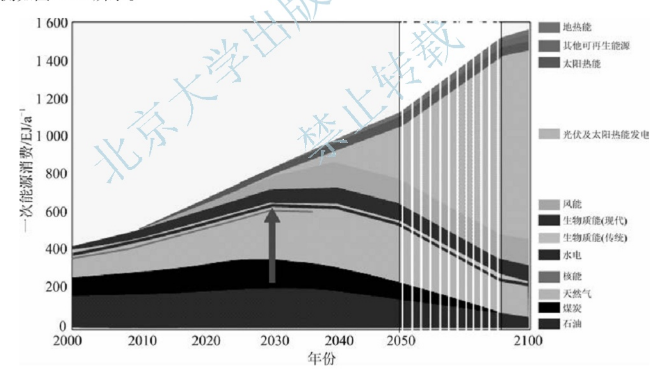


图 2.10　2000—2100 年太阳能发电在能源市场的预测

2.3　太阳电池的分类

在太阳电池的整个发展历程中，人们先后开发出各种不同结构和不同材料的电池。从结构方面分，主要有同质 P－N 结电池、肖特基(MS)电池、MIS 电池、MINP 电池、异质

P－N 结电池等，其中，同质 P－N 结电池自始至终占着主导地位；从材料方面分，主要有硅系太阳电池、多元化合物薄膜太阳电池、有机半导体薄膜太阳电池、纳米晶化学太阳电池等；从材料外形特点方面分，可分为体材料和薄膜材料。

2.3.1 晶硅太阳电池

晶硅太阳电池分为单晶硅太阳电池和多晶硅太阳电池。

（1）单晶硅太阳电池。它是转换效率最高、技术最为成熟的太阳电池。这是由于单晶硅材料及其相关的加工工艺成熟稳定，单晶硅结构均匀，杂质和缺陷含量少。为了产生低的接触电阻，电池的表层区域要求重掺杂，而高杂质浓度会增大这一区域少数载流子的复合速率，使该层的少子寿命极低，所以称其为“死层”。而这一区域恰又是最强的光吸收区，紫光和蓝光主要在这里吸收，通常采用减薄太阳电池 N^+ 层的厚度为 0.1～0.2μm，即采用浅结技术，并将表面磷浓度控制在固溶度极限值以下，这样制成的太阳电池可以克服“死层”的影响，提高电池的蓝、紫光响应和转换效率，这种电池被称为紫电池[7]。另外，在电池基体和底电极间建立一个同种杂质的浓度梯度，制备一个 $P-P^+$ 或 $N-N^+$ 高低结，形成背电场，可以有效收集载流子，改善太阳电池的长波响应，提高短路电流和开路电压，这种电池称为背场电池[8]。20 世纪 80 年代，Green 小组集以上技术于一身，开发了刻槽电池[9]。该电池利用激光刻槽技术，进行二次重掺杂，与印刷法相比，此法对电池效率提高了 10%～15%[10]。20 世纪 80 年代开始，发展了表面钝化技术，从 PESC[11,12] 电池的薄氧化层（<10nm）到 PERC[13]、PERL[14] 电池的厚氧化层（约 110nm），热氧化表面钝化技术可以把表面态密度降低到 $10^{10}cm^{-2}$ 以下，表面复合速度降低到低于 $100cm \cdot s^{-1}$。各种技术的使用促使单晶硅电池的转换效率提高到了 24.7%[10]，根据计算预测，单晶硅电池的极限效率为 29%[15]。目前，为了降低电池的成本，在提高转换效率的同时，人们正在探索减薄电池厚度，即实现薄片化。

（2）多晶硅太阳电池。一般采用专门为太阳电池使用而生产的多晶硅材料。目前应用最广泛的多晶硅制造方法是浇铸法，也称为铸造法。多晶硅太阳电池一般采用低等级的半导体多晶硅，采用的多晶硅片大部分是使用控制或者铸造的晶硅锭切割而成。多晶硅锭是以半导体工业的次品硅、废次单晶及冶金级硅粉等为原材料熔融浇铸而成的。目前，随着太阳电池产量的爆炸式发展，上述原料已经不能满足太阳电池产业的需要，现在正在形成专门以多晶硅太阳电池作为目标的生产产业，这一点将在后面的章节中讲述。

为了减少硅片切割时的损失，直接由熔融的硅制备太阳电池所需要的多晶硅片，用此法制备的电池一般被称为带硅电池。制备带硅电池的两种方法：一种称为 EFG 定边喂膜法，工业应用中先生成八面多晶硅管，再把每面切成硅片[16]；另一种称为蹼状结晶法，Evergreen Solar 公司采用此法，方法是用细碳棒把熔融的硅限制并从熔池拉出，限在两细棒中的硅液冷却凝固生成硅带[17]。与单晶硅太阳电池相比，多晶硅太阳电池成本较低，而且转换效率与单晶硅太阳电池比较接近，因此，近 10 年来多晶硅高效电池的发展很快，其中比较有代表性的是 Geogia Tech 电池、UNSW 电池、Kyocera 电池等。在近年来生产的太阳电池中，多晶硅太阳电池超过单晶硅太阳电池占 52%[18]，是太阳电池的主要产品之一。但是，与现有能源价格相比，由于其发电成本仍然过高，晶硅太阳电池还不能被广泛地推广到商业中。



2.3.2 薄膜太阳电池

根据制备太阳电池的材料，薄膜太阳电池可以分为以下几类。

1. 多元化合物薄膜太阳电池

（1）铜铟硒薄膜电池。$CuInSe_2$的带隙为1.53eV，被看成是理想的光伏材料，它只靠引入自身缺陷便可形成电导率很高的P型和N型半导体，这就降低了电池对晶粒大小、杂质含量、缺陷的要求，电池效率已达到15.4%[19,20]。掺入适量的Ga[21]、Al[22]或S[23]可以增大它的带隙，用于制作高效单结或叠层电池。$CuInSe_2$是一种三元Ⅰ-Ⅲ-$Ⅵ_2$族化合物半导体，$CuInSe_2$是一种直接带隙半导体材料，吸收率高达$10^5 \cdot cm^{-1}$。$CuInSe_2$的电子亲和势为4.58eV，与CdS的电子亲和势(4.50eV)相差很小(0.08eV)，这使得它们形成的异质结没有导带尖峰，降低了光生载流子的势垒。$CuInSe_2$薄膜生长工艺有真空蒸发法、Cu-In合金膜的硒化处理法(包括电沉积法和化学热还原法)、封闭空间的气相输运法(CsCVT)、喷涂热解法、射频溅射法等。CIS太阳电池是在玻璃或其他廉价衬底上分别沉积多层薄膜而构成的光伏器件，其结构为：光→金属栅状电极/减反射膜/窗口层(ZnO)/过渡层(CdS)/光吸收层(CIS)/金属背电极(Mo)/衬底。

（2）碲化镉薄膜电池。CdTe有1.5eV的直接带隙，它的光谱响应与太阳光谱十分吻合，在可见光段有很高的吸收系数，1μm厚就能吸收90%的可见光[24]，CdTe是Ⅱ-Ⅵ族化合物，由于CdTe膜具有直接带隙结构，其光吸收系数极大，因此降低了对材料扩散长度的要求。以CdTe作为吸收体的薄膜半导体材料与窗口层CdS形成异质结太阳电池，其结构为：光→减反射膜(MgF_2)/玻璃衬底/透明电极(SnO_2：F)/窗口层(CdS)/吸收层(CdTe)/欧姆接触过渡层/金属背电极。制备方法有升华、MOCVD、CVD、电沉积、丝网印刷、真空蒸发以及原子层外延等，各种方法都曾做过转换效率为10%以上的CdTe薄膜太阳电池。其中，以CdS/CdTe结所沉积的电池效率达到16.5%[25]。

（3）砷化镓薄膜电池。该电池材料禁带宽度适中，耐辐射和耐高温性能比硅强，太阳电池可以得到较高的效率，实验室最高效率已达到24%以上，一般航天用的太阳电池效率也在18%~19.5%之间。在单晶衬底上生长的单结电池效率为$GaInP_2$/GaAs级联电池的理论效率的36%，实验室中已制出了面积为$4m^2$、转换效率为30.28%的叠层太阳电池。砷化镓太阳电池目前大多使用液相外延方法或金属有机化学气相沉积技术制备，因此成本高，产量受到限制，降低成本和提高生产效率已成为研究重点。砷化镓太阳电池目前主要应用在航天器上。

2. 有机半导体薄膜太阳电池

有机半导体有许多特殊的性质，可用来制造许多薄膜半导体器件，如场效应晶体管、场效应电光调制器、光发射二极管、光伏器件等。有机半导体吸收光子产生电子-空穴对，结合能大约为0.2~1.0eV，P型半导体材料和N型半导体材料的相邻界面处电子-空穴对的解离，导致高效的电荷分离，形成通常所说的异质结型太阳电池。用于光伏器件的有机半导体粗略地分为分子型有机半导体和聚合物型有机半导体两类，后来又出现了双层有机半导体异质结太阳电池。有机半导体根据其化学性能可分为可溶、不可溶和液晶3类；有时也按单体分为染料、色素、和聚合体3类[26]。对有机半导体的掺杂，可采用引入其他

分子和原子，也可采用电化学的方法对其进行氧化处理。能使它成 P 型的杂质有 Cl_2，Br_2、I_2、NO_2、TCNQ、CN－PPV 等。掺杂碱金属可以使其成 N 型。

3. 染料敏化纳米薄膜太阳电池

染料敏化纳米薄膜电池是瑞士联邦技术研究所 Michel Graetze1 博士发明的[27]。纳米晶化学太阳电池(NPC 电池)是由一种窄禁带半导体材料修饰、组装到另一种大能隙半导体材料上形成的，窄禁带半导体材料采用过渡金属 Ru 以及有机化合物敏化染料，大能隙半导体材料为纳米多晶 TiO_2并制成电极，此外，NPC 电池还选用适当的氧化-还原电解质。纳米多晶 TiO_2的工作原理：染料分子吸收太阳光能跃迁到激发态，激发态不稳定，电子快速注入紧邻的 TiO_2导带，染料中失去的电子则很快从电解质中得到补偿，进入 TiO_2导带中的电子最终进入导电膜，然后通过外回路产生光电流。NPC 电池是纳米的二氧化钛多孔薄膜经过光敏染料敏化，使光电化学电池的效率得到极大提高的一种新型电池。这种电池在室外具有稳定的效率，1998 年，瑞士联邦科学院的小面积电池的效率为 12%。一些国家进行了尝试，具体电池效率是：德国 INAP 的 $30\times30cm^2$为 6%；澳大利亚 STI 的 $10\times20cm^2$为 5%。我国以中科院等离子体物理研究所为主要承担单位的大面积染料敏化纳米薄膜太阳电池研究项目建成了 500W 阵列规模的小型示范发电站，使我国在该研究领域的某些方面进入世界领先行列。

4. 非晶硅薄膜太阳电池

非晶硅是最早商业化的薄膜电池。典型的非晶硅(α－Si)太阳电池的结构是在玻璃衬底上沉积透明导电膜(TCO)，利用等离子反应沉积 P 型、I 型、N 型 3 层 α－Si，接着在上面蒸镀金属电极 Al/Ti。光从玻璃层入射，电池电流经透明导电膜和金属电极 Al/Ti 引出，其结构为玻璃/TCO/P－I－N/Al/Ti，衬底也可采用塑料膜、不锈钢片等。非晶硅引入大量的氢(10%)后，禁带宽度从 1.1eV 升高到 1.7eV，有很强的光吸收性。另外，在较薄的 P 层和 N 层间加入一层厚的本征层，形成 P－I－N 结构。以杂质缺陷较少的 I 层作为主要吸收层，在光生载流子的产生区形成电场[28]，增强了载流子的收集效果。为了降低顶部薄掺杂层的大横向电阻带来的损失，电池的上电极采用透明导电膜，并且在透明导电薄膜上制备织构增强透光。目前，使用最多的透明导电材料是 SnO_2和 ITO(In_2O_3和 SnO_2的混合物)，ZAO(掺铝氧化锌)被认为是新型的优良透明导电材料。由于太阳光的能量分布较广，半导体材料只能吸收能量比其能隙值高的光子，其余的光子就会转换成热能，而不能通过光生载流子传给负载转换成有效电能，因此，对于单结太阳电池，就算是由晶体材料制成的，其转换效率的理论极限也只有 29% 左右。以前，非晶硅电池多为单结电池形式，后来发展为双结叠层电池[29,30]，可以更有效地收集光生载流子。BP Solar 采用 Si－Ge 合金作为底层电池材料[31]，因为 Si－Ge 合金的禁带较窄，作为底层电池材料增强了电池的光谱响应。Beckaert 采用不同 Ge 含量的非晶硅制作两个底层电池的三结串接电池，创造了非晶硅电池组件的最高稳定效率 6.3%[32]。在薄膜太阳电池中，非晶硅电池首先实现了商品化，1980 年日本三洋电气公司利用 α－Si 太阳电池制成袖珍计算器，1981 年便实现了工业化生产，α－Si 电池的年销售量曾占到世界光伏销量的 40%。随着非晶硅电池性能的不断提高，成本不断下降，其应用领域亦在不断扩大，由计算器扩展到各种消费产品及其他领域，如太阳能收音机、路灯、微波中继站、交通道口信号灯、气象监测以及光伏水泵、户

用独立电源、与电网并网发电等。这一部分将在后面的章节中详细论述。

5. 多晶硅薄膜太阳电池

多晶硅薄膜电池的研究工作开始于20世纪70年代，比非晶硅薄膜电池还要早，但是当时人们的注意力主要集中在非晶硅薄膜电池上，在非晶硅薄膜电池的研究工作中遇到难以解决的问题后，人们很自然地开始关注多晶硅薄膜电池。由于多晶硅薄膜电池使用的硅材料远比单晶硅电池少，不存在非晶硅薄膜电池的光致衰减问题，并且有可能在廉价衬底上制备，预期成本远低于单晶硅电池，人们有希望使太阳电池组件的成本降至1美元/瓦左右。多晶硅薄膜电池还可以作为非晶硅串结电池的底层电池，可以提高电池的光谱响应和寿命[33]，因此，1987年以来发展比较迅速，现在多晶硅薄膜电池光电性能稳定，Astropower公司的最高实验室效率达到16%[34]。目前制备多晶硅薄膜电池多采用化学气相沉积法，包括低压化学气相沉积(LPCVD)和等离子增强化学气相沉积(PECVD)工艺。此外，液相外延法(LPE)和溅射沉积法也可用来制备多晶硅薄膜电池。LPE法生长技术已经广泛应用于高质量和化合物半导体异质结构，如GaAs、AlGaAs、Si、Ge及SiGe等；其原理是通过将硅熔融在母体里，降低温度，析出硅膜。美国Astropower公司采用LPE制备的电池效率可达12.2%。中国光电发展技术中心的陈哲良采用液相外延法在冶金级硅片上生长出硅晶粒，并设计了一种类似于晶体硅薄膜太阳电池的新型太阳电池，称之为硅粒太阳电池。

目前由马丁·格林教授领导的新南威尔士大学的第三代太阳电池研究中心，正积极开展超高效(>50%)太阳电池的理论研究和科学实验工作。研究的重点是如何充分收集由价带跃迁到高层导带的载流子。目前研究实验的电池主要有超晶格电池、热载流子电池、新型叠层电池和热光伏电池等。

习 题

一、填空题

(1) 从结构方面分，太阳电池主要可以分为________、________、________、________和________。其中，________自始至终占着主导地位。从材料方面分，太阳电池主要可以分为________、________、________和________。从材料外形特点方面分，太阳电池主要可以分为________和________。

(2) 固体材料按照导电性能，可分为________、________和________。

(3) 晶硅太阳电池分为________、________。

二、名词解释

载流子　能带　费米能级　禁带　带隙　本征半导体　本征激发　空穴
电子-空穴对　非平衡载流子　N型半导体　P型半导体　内建电场
P-N结　少子寿命　迁移率　短路电流　开路电压　最大功率　填充因子

三、问答题

(1) 简述太阳能光伏发电的优点。

(2) 说明太阳电池的基本发电原理。

本章参考文献

[1] 秦桂红，严彪，唐人剑．多晶硅薄膜太阳电池的研制及发展趋势[J]．上海有色金属，2004，25(1)：38－42.

[2] 赵玉文．太阳电池新进展[J]．物理，2004，33(2)：99－105.

[3] 潘玉良，施浒立．光伏发电系统最大输出功率探索[J]．微电子与基础产品，2001，27(9)：50－53.

[4] 刘恩科，等．光电池及其应用[M]．北京：科学出版社，1989.

[5] Lodhi M A K.，Energy Converse. Mgmt.，1997，38(18)：1881.

[6] Arnulf Jager Waldau PVNET European Road map for PV R & D，Italy：European Communities，2004.

[7] Linder J，Allison J. The violet cell：an improved silicon solar cell[J]. COMSAT Thehnical Review，1973，3：1－22.

[8] Mandelkon J，Lomneck JH. A new electric field effect in silicon solar cell[J]. Applied Physics，1973，44：4781－4787.

[9] Verlinden PJ，Swanson RM，et al. High－efficiency，point－contact silicon solar cells for Fresnel lens concentrator modules，In：Proceedings of the 23rd IEEE Photovolatic Specialists Conference. Louisville：1993. 58－64.

[10] M ason，N. B.，Bruton，T. M.，Balbuena，M. A.. Laser grooved buried grid silicon solar cells—from pilot line to 50 MWp in 10 years，In：Conference Record of PV in Europe，Rome，Italy，2002. pp. 227－229.

[11] Blaker A W，Green MA. Oxidation condition dependence of surface passivation in high efficiency silicon solar cell[J]. Applied Physics Letters，1985，47(8)：818－820.

[12] Blaker AW，Green MA. 20% efficiency silicon solar cells[J]. Applied Physics Letters，1986，48(3)：215－217.

[13] Blaker A W，Wang A，Milne A M，et al. 22. 8% efficient silicon solar cells[J]. Applied Physics Letters，1989，55(13)：1363－1365.

[14] Blaker A W，Zhao J，Green M . A. 24% efficient silicon solar cell[J]. Applied Physics Letters，1990，57(6)：603－604.

[15] M. A. Green，Silicon Solars：Advanced Principles and Practice Bridge Printery，Sydney 1995.

[16] Schmidt，W.，Woesten，B.，Kalejs，J. P.. Manufacturing technology for ribbon silicon（EFG）wafers and solar cells[J]. Prog. Photovoltaics，2002，10：129－140.

[17] Seidensticker，R. G.. Dendritic web silicon for solar cell application [J]. Cryst. Growth，1977，39：17－22.

[18] Martin A. Green Crystalline and thin－film silicon solar cells：state of the art and future potential[J]. Solar energy，2003，74：181－192.

[19] Siemer K，Klaer J，Luck I，et al. Efficient $CuInS_2$ solar cells from a rapid thermal process（RTP）[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells，2001，67(1－40)：159－166.

[20] Hedstrom J，Ohlsen H. ZnO/Cds/Cu（In，Ga）Se_2 thin－film solar cells with improved performance. Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Spcialists Conference，1993，364－371.

[21] Shafarman WN，Klenk R McCandless BE. Device and material characterization of Cu(InGa)Se_2 solar cells with increasing band gap[J]. Journal of Applied Physics，1996，79：7324－7328.

[22] Paulson PD，Haimbodi MW，Marsillac S，et al. $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ thin－films and solar cells，Journal of Applied Physics，2002，91：10153－10156.

[23] Engelmann M，McCandless BE，Birkmire RW. Formation and analysis of graded $CuIn(Se_{1-y}S_y)_2$ films[J]. Thin Solid Films，2001，387(1－2)：14－17.

[24] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta. Thin Film Solar Cells: An Overview Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004, 12: 69 – 92.

[25] De Vos A, Parrot JE, Baruch P, Landsberg PT, et al. Bandgap effects in thin – film heterojunction solar cells, Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1994, 1315 – 1318.

[26] Petritsch K. , Organic Solar Cell Architecture Thesis submitted to Technisch – Naturwissenschaftliche Fakultat, der Technischen Universitat Graz, Austria, 2002.

[27] Shaheen SE, Brabec CJmSariciftci NS, et al. 2. 5% efficient organic plastic Solar cells[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78: 841 – 843.

[28] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, et al. Thin – film Silicon Solar Cell Technology Prog, Photovollt: Res. Appl. 2004.

[29] 段启亮. ZAO 导电膜的制备及特性研究[D]. 郑州大学硕士论文, 2005.

[30] Lechner. p, Schade, H. Photovoltaic thin – film technology based on hydrogenated amorphous silicon, Prog. Photovoltiacs 2002, 10: 85 – 98.

[31] Ayra R. R. , Carlson D. e. , Amorphous silicon PV module manufacturing at BP Solar. Prog[J]. Photovoltaics, 2002, 10: 67 – 68.

[32] Schmela. M. We decide where the market is, Photon Int. January. 22 – 24.

[33] Mokoto Konagai, Thin film solar cells program in Japan, Technical Digest of the International PVSEC – 14. Bangkok, Thailand, 2004, 657 – 660.

[34] 卢景霄. 硅太阳电池稳步走向薄膜化[J]. 太阳能学报, 2006, 27(5): 444 – 450.

[35] Wenham, S. R. , Willison, M. R. , Narayanan, S. , Green, M. A. , Efficiency improvement in screen printed polycrystalline silicon solar cells by plasma treatment, In: Conf. Record, 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. , Las Vegas, 1985. USA, pp. 1008 – 1013.

第3章 晶硅太阳电池

目前,太阳电池产业的主流产品是晶体硅太阳电池。本章将详细介绍晶体硅太阳电池的生产工艺,以及一般的提高电池效率的方法,然后详细介绍太阳电池组件的生产工艺。

3.1 晶硅太阳电池生产的一般工艺

3.1.1 硅片切割

硅片是制作晶体硅太阳电池的基础材料，也是晶体硅太阳电池最昂贵的部分。切割是电池制造工艺中的关键部分，该工艺用于处理单晶硅或者多晶硅的固体硅锭。目前切片用的是线锯，线锯首先把硅棒(锭)切成方块，然后切成很薄的硅片，如图3.1所示。

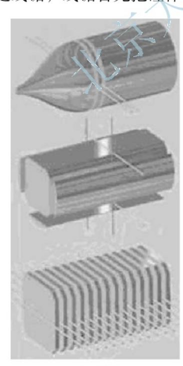


图3.1 硅片的切料、切方和切片

现代线锯的核心是在研磨浆配合下用于完成切割动作的超细高强度切割线。最多可达1000条切割线相互平行地缠绕在导线轮上，形成水平的切割线网，马达驱动导线轮使整个切割线网以每秒5～25米的速度移动，切割线的速度、直线运动或来回运动都会在整个切割过程中根据硅锭的形状进行调整。在切割线运动的过程中，喷嘴会持续向切割线喷射含有悬浮碳化硅颗粒的研磨浆，切割线带动碳化硅颗粒切割硅锭，切割线一般选用铜丝，直径约为220μm。切割台垂直通过运动的切割线网，使硅块被切割成硅片。目前由于多线免研磨切割技术的进步，较好地控制了切割硅片的中心厚度和整体厚度，让硅片变得更薄，可以进一步减少硅原料消耗，硅片的厚度从原来的330μm降低到180～220μm，这个趋势还将继续，硅片厚度将变成100μm，甚至更薄。

对硅片的要求还有：硅片不能有表面损伤(细微裂纹、线锯印记)，形貌缺陷(弯曲、凹凸、厚薄不均)要最小化，对额外后端处理(如抛光等)的要求也要降到最低，降低硅片的消耗量也就直接降低了太阳电池的成本。



3.1.2　硅片的清洗

因为硅表面通常被油、砂、重金属粒子、有机物所沾污，所以经过切割加工的硅片必须清洗，常用的清洗剂是高纯水、有机溶剂、浓酸强碱、高纯中性洗涤剂等。

另外，经过切割的硅表面除了有高低相差达数十微米的痕迹以外，还有第一层破损层、第二层微裂层、第三层应变层，这些损伤的总厚度约 30 ~ 40μm，对后续太阳电池器件的质量有害，常用酸性或碱性腐蚀液将其去除。常用的腐蚀剂为加热到 80 ~ 90℃ 的 20% ~ 30% 的 NaOH 或 KOH 溶液，将硅片置于液体中腐蚀约 8 分钟左右就可以去除因切割造成的表面损伤层。此工艺一般与下面的制绒合为一道工序，用一定浓度的 HF 去处表面氧化层，然后在制绒过程中去掉损伤层。

3.1.3　制绒

为了有效地提高硅表面对太阳光的吸收，增加透射，减少表面反射，表面制绒是一个可行的工艺。理想的表面织构(绒面)为倒金字塔形。常用的织构制备方法为机械刻槽法和化学腐蚀法。

机械刻槽是利用 V 形刀在硅表面摩擦以形成规则的 V 形槽，从而形成规则的、反射率低的表面织构。研究表明，尖角为 35 度的 V 形槽反射率最低。机械刻槽法刻槽的深度一般在 50mm 量级上，它对硅材料的厚度有一定的要求，一般为 200mm 以上，这就增加了材料的成本。

化学腐蚀法可以在硅表面形成不规则的倒金字塔形织构。硅的腐蚀可分为各向同性腐蚀和各向异性腐蚀，各向异性腐蚀也就是硅的不同晶向具有不同的腐蚀速率，腐蚀速率与硅的晶向密切相关，各向异性腐蚀多用于单晶硅。采用一定浓度的碱性腐蚀液，升温到 80℃ 左右，可以在平整的晶面上腐蚀出有丝绒状的粗糙表面，称为绒面。由于碱性溶液的各向异性，它在〈100〉面的腐蚀速率大于在〈111〉面的腐蚀速率，因此可以在〈100〉面形成金字塔型绒面，这种绒面可以将硅片的反射率控制在 10% 左右。化学腐蚀后，要用一定浓度的 HF 和 HCL 的混合酸清洗硅片，去除硅片表面的金属离子和氧化层，然后再用高纯去离子水冲洗硅片，最后甩干。

这种方法已经广泛应用于〈100〉面单晶硅太阳电池的制备，其化学方程式为

$$Si + 2NaOH + H_2O \xrightarrow[80℃]{CH_3CH_2CH_2OH} Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

多晶硅各晶粒的晶向是随机分布的，由于碱液腐蚀的各向异性，多晶硅的腐蚀不能采用碱性溶液，因为如果腐蚀速度过快或腐蚀时间过长，在晶界处会形成台阶，为以后电极的制备带来麻烦。利用各向同性的硝酸、乙酸和氢氟酸混合溶液可以避免这一问题，但是酸液腐蚀速度很快，必须很好地控制制绒工艺(浓度比例和时间)。在化学清洗和腐蚀后，要用高纯的去离子水冲洗硅片，其化学方程式为

$$6HF + 4HNO_3 + Si = H_2[SiF_6] + 4NO_2 + 4H_2O$$

反应离子刻蚀技术也可以作为形成织构的方法，它首先在硅表面沉积一层镍铬层，然后用光刻技术在镍铬层上印出织构模型，接着就用反应离子刻蚀方法制备出表面织构。用这种方法可以在硅表面制备出圆柱状和锥状织构，但成本较高。

化学腐蚀是行业内最广泛使用的技术，工艺门槛低、产量大，但绒面质量不易控制、不良率高，且减反射效果有限，并产生大量的化学废液和酸碱气体。反应离子刻蚀技术是最有发展前景的技术，如果生产成本能够进一步降低，可望取代化学腐蚀方法而大规模使用。用

激光刻槽的方法可在晶硅表面制作倒金字塔结构，在500～900nm光谱范围内，反射率为4%～6%，与表面制作双层减反射膜相当。激光制作绒面存在的问题是，在刻蚀中，表面造成损伤，同时引入一些杂质，要通过化学处理去除表面损伤层。该方法所制作的太阳电池通常短路电流较高，但开路电压不太高，主要原因是电池表面积增加，引起复合电流提高。

3.1.4 扩散

扩散技术出现于20世纪50年代，长期以来在晶体管和集成电路生产中得到广泛的应用。扩散技术的原理是：在热运动下，物质会从浓度高的地方向浓度低的地方运动，并最终使其分布趋于稳定。扩散法是将掺杂气体导入放有硅片的高温炉，这时在硅片表面的杂质浓度高于硅片内部，形成浓度差，将杂质扩散到硅片内，其优点是可以批量生产，获得高浓度掺杂。杂质原子进入半导体内部主要通过以下两种途径。

（1）替位式扩散。理想晶体中原子的排列是非常整齐的。在一定温度下，组成晶体的原子都是围绕着自己的平衡位置不停地振动，在这些原子之中总有一些震动得比较厉害，有足够的能量跳跃到其他地方而留下一个空位，这样杂质原子进入晶体内就会沿着空位进行跳动，这个过程就叫替位式扩散，由于杂质原子占据晶格格点的正常位置，所以并不改变原材料的晶体结构。

（2）间隙式扩散。构成晶体的原子之间存在很大的间隙，有些杂质进入晶体之后能从原子的一个间隙跳到另一个间隙。这时，杂质原子存在于晶体原子的间隙之间。杂质扩散有两道工序：预扩散（又称预淀积）和主扩散。

预扩散工序是在硅表面较浅的区域中形成杂质的扩散分布，这种扩散分布中，硅表面杂质浓度的大小是由杂质固溶度来决定的。主扩散工序是将预扩散时形成的扩散分布进一步向深层推进的热处理工序，通过固态扩散向半导体内引入施主或受主杂质，这种方法需要将硅置于适当杂质的蒸汽中加热，其温度要在800℃以上。由于固态扩散技术非常简单，使得这种方法在半导体掺杂中的应用较为广泛。在设备方面，所需要的仅仅是一个能将半导体晶体温度升至800℃以上的炉子。

常用的扩散方法按其扩散方式的不同可分为液态源扩散、片状源扩散和固—固扩散等。硅中常用杂质扩散源见表3－1。

（1）液态源扩散，是指保护气体通过含有扩散杂质的液态源，从而携带杂质蒸气进入处于高温下的扩散炉中。杂质蒸气在高温下分解，形成饱和蒸气压，原子通过硅片的表面向内部扩散。其特点主要是设备简单、操作方便、均匀性好，适于批量生产。

（2）片状源扩散，是指扩散源为片状固体，外形与硅圆片相同，扩散时将其与硅片间隔放置，并一起放入高温扩散炉中。

（3）固-固扩散，是指在硅片表面用化学气相淀积等方法生长薄膜的过程中，在膜内掺入一定的杂质。

表3－1　硅中常用杂质扩散源

施　主			受　主		
杂质	化学式	室温	杂质	化学式	室温
红磷	P	固	硼硅混合物	P + Si	固
五氧化二磷	P_2O_5	固	三氧化二硼	B_2O_3	固
磷钙玻璃	$CaO + P_2O_5$	固	硼硅玻璃	$B_2O_3 + SiO_2$	固



续表

施 主			受 主		
杂质	化学式	室温	杂质	化学式	室温
三氯氧磷	$POCl_3$	液	氮化硼	BN	固
三氯化磷	PCl_3	液	硼酸三甲脂	$B(O_6C_3)_3$	液
磷酸三甲脂	$P(CH_3)_3$	液	硼酸三丙脂	$B(CH_3CH_2CH_2O)_3$	液
磷化氢	PH_3	气	三溴化硼	BBr_3	液
三氧化二锑	Sb_2O_3	固	三氯化硼	BCl_3	气
四氧化二锑	Sb_2O_4	固	己硼烷	B_2H_6	气
五氯化锑	$SbCl_5$	液	三氧化二镓	Ga_2O_3	固
锑化氢	SbH_3	气			

表3-1中的杂质源在不同程度上是有毒的，气态源又易爆炸，因此选用时应采取一定的安全措施。采用氮气携带三氯氧磷管式高温扩散是目前的主流生产技术，其特点是产量大、工艺成熟、操作简单。随着电池向大尺寸、超薄化方向发展，以及低的表面杂质浓度(表面方块电阻45～55Ω/口；控制范围：管不均匀度<7%，片不均匀度<10%)，减压扩散技术(LYDOP)的优势非常明显，工艺中低的杂质源饱和蒸气压提高了杂质的分子自由程，是高品质扩散的首选与环境友好型的生产方式。

工业中典型的扩散分为两步，首先在820℃时将含有磷源的三氯氧磷气体通入石英管，在高温硅片周围形成一个充满磷的原子气氛，让磷原子通过硅表面向内部扩散45分钟左右，扩散深度约为几百纳米。然后进一步高温处理，使预沉积在表面的杂质原子继续向基体深处扩散，形成一个N^+-N层，这样的结构有利于后续电极的制备，因为N^+层不仅可以和金属电极形成欧姆接触，降低接触电阻，以获得好的填充系数，而且可以防止电极制备过程中金属原子扩散进入基体内部，可以降低电极带来的表面复合损失。但是，过高的掺杂容易形成“死层”，好的发射区只需要一定的掺杂浓度即可。因此，理想的P-N结应当具有以下结构：在基体表面附近，除了在电极下有一个重掺杂的N^+区外，其余的部位都是一般浓度的掺杂。这可以加一个腐蚀过程，也可以用快热方法实现。

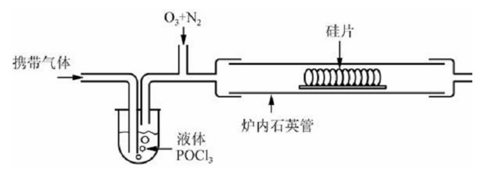


图3.2 硅片扩散工艺过程

硅片扩散工艺过程如图3.2所示，其工艺过程如下。

(1) 进舟的同时给炉体加温，氮气还起到均衡管内气体的作用。

(2) 通入大量的氮气冲洗管道，排除管道气体。

(3) 为防止$POCl_3$分解产生的PCl_5腐蚀硅片表面，事先通入大量的氧气，以及时将PCl_5氧化成P_2O_5。

(4) 通入携带源小氮，利用$POCl_3$分解生成P_2O_5进行淀积；必须在通氮气的同时通入

一定量的氧气。

（5）继续通入携带源小氮，进行扩散。

（6）继续通入携带源小氮。这样扩散过程就分为3步进行，一方面管内温度、气体各方面条件逐渐稳定，另一方面方便在生产过程中调节参数。

（7）通入大量氧气，确保将剩余的$POCl_3$充分反应消耗掉，保证安全生产，同时对管内开始降温。

（8）出舟的同时通入大量的氮气排除管内尾气。

（9）冷却，待卸片。

扩散原理的化学方程式为

$$5POCl_3 \xrightarrow{>600℃} 3PCl_5 + P_2O_5$$

$$4PCl_5 + 5O_2 \xrightarrow{>800℃} 2P_2O_5 + 10Cl_2\uparrow$$

$$2P_2O_5 + 5Si \xrightarrow{>800℃} 5SiO_2 + 4P\downarrow$$

为了进一步理解这一过程，这里分析一下掺杂对半导体结构的影响。掺杂之后的半导体能带会有所改变，依照掺杂物的不同，本征半导体的能隙之间会出现不同的能阶。施体原子会在靠近导带的地方产生一个新的能阶，而受体原子则是在靠近价带的地方产生新的能阶。通常，掺杂浓度越高，半导体的导电性就会变得越好，原因是能进入导带的电子数量会随着掺杂浓度的提高而增加。掺杂浓度非常高的半导体会因为导电性接近金属而被广泛应用在集成电路的制作来取代部分金属。需要特别说明的是，即使掺杂浓度已经高到让半导体“退化”为导体，掺杂物的浓度和原本的半导体原子浓度比起来，差距还是非常大。重掺杂的半导体中，掺杂物和半导体原子的浓度比约是千分之一，而轻掺杂则可能会到十亿分之一的比例。

3.1.5 等离子边缘刻蚀

经过扩散的硅片的各个表面都可能有不同程度的掺杂，背面的扩散层可以通过磨片、补偿、做背场等方法解决，但周边的扩散层将有可能使P-N结短路造成漏电流过大。针对这一问题，可以利用等离子边缘刻蚀的方法解决。它是采用高频辉光放电反应，产生活性粒子，如原子或游离基，这些活性粒子扩散到需刻蚀的部位，与刻蚀材料进行反应，形成挥发性物质而被除去，即在辉光放电的条件下通过F和O交替对硅作用去除含有扩散层的周边。该方法技术成熟、产量大，但存在过刻、钻刻及不均匀的现象，不仅影响电池的转换效率，而且导致电池片蹦边、色差与缺角等不良率上升。其反应方程式为

$$CF_4 + SiO_2 \xrightarrow{O_2} SiF_4\uparrow + CO_2\uparrow$$

3.1.6 去磷硅玻璃

扩散后在扩散面形成的含磷的SiO_2，需要去除。具体方法是：氢氟酸与二氧化硅作用生成易挥发的四氟化硅气体，在氢氟酸过量的情况下，四氟化硅会进一步与氢氟酸反应，生成可溶性的络和物六氟硅酸，从而将磷硅玻璃去除，反应方程式为

$$6HF + SiO_2 = H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

最后，要用高纯去离子水清洗喷淋。





3.1.7 制备减反射膜

减反射膜又称增透膜，它的主要功能是减少或消除透镜、棱镜、平面镜等光学表面的反射光，从而增加这些元件的透光量，减少或消除系统的杂散光。光在硅表面的反射损失率约为1/3。为减少硅表面对光的反射，提高电池的转换效率，需要沉积一层减反层，减反层有很多种，可以是SiO_2、ZnS、SiN_x或是它们的组合，利用喷涂法涂一层TiO_2膜，以起到增加透射、减少反射的作用。用氨和硅烷反应，可以在硅表面形成一层无定形的氮化硅(SiN_x)层。氮化硅减反层具有良好的绝缘性、致密性和稳定性，并且能阻止杂质原子，特别是钠原子渗透进入电池基体。理想的减反层应该是氮化硅减反层和SiO_2减反层的组合，这种组合既具有优良的光学性能，又具有稳定的钝化性能和良好的阻止杂质原子渗透性能。

3.1.8 制作电极

为使电池转换所获得的电能能够输出，必须在电池上制作正、负两个电极。电池光照面上的电极，称作上电极；电池背面的电极，称作下电极。上电极通常制成栅线状，这有利于对光生电流的收集，并使电池有较大的受光面积；下电极布满在电池的背面，以减小电池的串联电阻。在高效电池的制作中，金属化电极必须与电池的设计参数，如表面掺杂浓度、P－N结深度，金属材料相匹配。

制作电极的方法主要有真空蒸镀，化学镀镍，铝浆印刷烧结等。铝浆印刷烧结是目前工业化生产中大量采用的方法，其工艺为：把硅片置于真空镀膜机的钟罩内，真空度抽到足够高时，便凝结成一层铝薄膜，其厚度控制在30～100nm。然后，再在铝薄膜上蒸镀一层银，厚度约2～5μm。为便于电池的组合装配，电极上还需要焊一层锡—铝—银合金焊料。此外，为得到栅线状的上电极，在蒸镀铝和银时，硅表面需放置一定形状的金属掩膜。上电极栅线密度一般为2～4条/厘米，多的可达10～19条/厘米，最多可达60条/厘米。用丝网印刷技术制作上电极，既可降低成本，又便于自动化连续生产。所谓丝网印刷，是用涤纶薄膜制成所需电极图形的掩膜，贴在线网上，然后套在硅片上用银浆、铝浆印刷出所需电极的图形。采用传统的平面丝网印刷电极，金属与硅接触面较大时，必将导致少子复合速度提高。工艺中常采用隧道结接触的方法，在硅和金属间形成一个较薄的氧化层，可在硅表面感应一个稳定的电子积累层。

在规模化生产中，丝网印刷工艺与真空蒸镀、金属电镀等工艺相比，更具有优势。在目前的工艺中，正面的印刷材料普遍选用含银的浆料，其主要原因是银具有良好的导电性、可焊性和在硅中的低扩散性能。经丝网印刷、退火所形成的金属层的导电性能取决于浆料的化学成分、玻璃体的含量、丝网的粗糙度、烧结条件和丝网版的厚度。

由于传统的丝网印刷制备电极技术已经成熟，并被广泛应用，但是这种方法制备的电极具有高的串联电阻和大的表面覆盖率，对电池的效率影响很大，因此，如何减小电极宽度是一个重要的研究课题。

3.1.9 烧结

经丝网印刷印在扩散片上的电极浆料还没有和硅形成合金，也就是说，电极浆料还没有被固化到硅中，因而不能形成良好的电接触，必须进行烧结，印刷在基片上的浆料需要通过

烧结工艺形成厚膜导体。烧结前印刷膜需要进行干燥，让有机载体充分挥发掉。可以把印刷好电极浆料的硅片置于传送带上，使其随着传送带的转动进入高温区烧结，最后传送带将烧结好的太阳电池输送出来。烧结过程的烧成曲线应根据浆料、太阳电池表面钝化/减反射介质的具体情况通过工艺实验优选来确定。温度选择上既要保证良好的欧姆接触性，又要避免过高温度使大量有害的电极金属进入硅中，以获得良好的光电转换效率。

3.1.10　测试

主要测试太阳电池的光电转换效率，以及开路电压、短路电流等性能参数。太阳电池的性能参数：①开路电压；②短路电流；③最大输出功率；④填充因子；⑤光电转换效率。为了提高电池的光电转换效率 η，必须提高开路电压、短路电流和填充因子这 3 个基本量。常规以多晶硅为原材料的太阳电池片表面有结晶粒，呈天蓝色；以单晶硅为原材料的太阳电池片表面均匀，呈深蓝色，如图 3.3 所示。

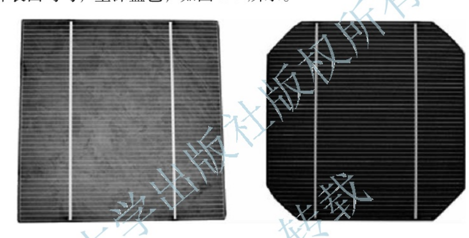


图 3.3　多晶、单晶硅电池

3.2　晶硅太阳电池生产线设备

（1）晶硅太阳电池生产线设备有清洗制绒机、扩散炉、等离子体刻蚀机、二次清洗机、甩干机、等离子化学气相沉积设备（PECVD）、丝网印刷机、烧结炉、石英管清洗机、测试仪、热缩包装机、石墨电极清洗机、石墨电极烘干机等。

（2）生产线外围设备有纯水站、空压机、负压站、酸雾处理塔、硅烷燃烧塔、净化与新风系统、冷却水站、氮气罐、氧气罐、酸碱及废水处理设施、特气（硅烷、氨气及四氟化碳）和独立地线等。

（3）主要辅助性设施有清洗石英管机、甩干机、金相显微镜、插片台、片盒、电子秤、手推车、3 管扩散炉、净化装片台、推车、净化柜、源瓶柜、四探针、操作台、冷热探针、测试台、净化装片台、取片台、电极储存柜、推车、网版、浆料搅拌机、浆料滚动机、储存柜、废片盒、工作台、手工分拣台、包装网带炉、手推车、可视柜、防毒面具、面具滤芯、碎片箱、手式液压车、电池碎片箱和其他辅助性工具等。

（4）厂房总体要求（以 25MV 太阳电池片生产线为例）如下。

① 厂房有效高度不小于 3.5m，地面承重不小于 $2500\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$，总面积约 2000m^2（不含外围设备），其中净化厂房约 1800m^2。



② 厂房地面涂刷环氧树脂(浅绿色或浅灰色)，厚度不小于2mm。

③ 厂房扩散间洁净度为10000级，其余为100000级，相对湿度小于60%，环境温度18～25℃。

④ 具有独立地线接口，厂房布局符合消防要求，一、二次清洗间有紧急冲淋装置。

⑤ 每个房间合理安排插座，其中一次清洗、扩散、二次清洗、等离子刻蚀、PECVD房间：10A、220V不带接地两处，10A、220V带接地两处，20A三相四线动力插座两处；丝网印刷、烧结与分选功能大厅：10A、220V不带接地6处，10A、220V带接地6处，20A三相四线动力插座6处。

3.3 影响太阳电池效率的因素及改进方法

衡量太阳能光伏发电系统的因素有功率(W)、开路电压(V)、工作电压(V)、短路电流(A)、工作电流(A)等，这些因素最终会体现在效率上。

3.3.1 影响太阳电池效率的主要因素

(1) 光谱的影响。太阳光是由不同频率的光组成的，不是所有频率的光线都正好产生电子-空穴对；由于光电效应现象，光子能量小时不能产生电子-空穴对，光子能量大时浪费了多余的能量。

(2) 晶格缺陷和复合中心的影响。由于晶格缺陷和复合中心使大量产生的电子-空穴对重新复合，不能实现光电转换。

(3) 电池表面对光的反射的影响。并不是所有照射到太阳电池组件上的光线都被吸收，还有一部分被反射造成能量损失。

(4) 环境的温度的影响。随着温度的升高，P-N结附近的活性层减薄，使电池电压和转换效率下降，因此，相同的光照情况下，硅电池在冬天的效率高于夏天。

(5) 负载情况的影响。太阳电池的输出电压取决于负载的工作电压和功率大小，以及蓄电池标称电压等因素。当负载阻抗合适时，太阳电池的工作效率最好。

另外，以定向凝固法生长的铸造多晶硅锭正代替单晶硅成为太阳电池生产的主流。在多晶硅电池制备中，关键问题之一是减少多晶硅薄膜的晶界。多晶半导体的表面和晶粒边界，由于晶体周期性排列中断而在边界产生悬挂键，从而在晶体能隙中产生表面态和界面态。由于晶界内的杂质太多也会在带隙中形成缺陷态。这些都将在表面和界面内产生空间电荷，形成表面和界面势垒，引起表面和界面附近能带弯曲，影响载流子的输运和在边界面产生复合，从而影响太阳电池的效率。

3.3.2 提高电池效率的方法

提高电池效率的方法一直都在不断发现，近年来开发的技术主要有以下5种。

(1) 激光刻槽埋藏栅线技术。用激光刻槽的方法可在表面制作倒金字塔结构，在500～900nm光谱范围内，反射率为4%～6%，与表面制作双1层减反射膜相当。用激光制作绒面比在光滑面镀双层减反射膜层(ZnS/MgF_2)电池的短路电流高4%左右，这主要是长波光(波长大于800nm)斜射进入电池的原因。激光制作绒面存在的问题是，在刻蚀中表面造成损伤，同时引入一些杂质，要通过化学处理去除表面损伤层。该方法所制作的太阳电池通常短路电

流较高，但开路电压不太高，主要原因是电池表面积增加，引起复合电流提高。

（2）埋层电极、表面钝化等。通过这些技术减少光生载流子的复合损失，提高载流子的收集效率，可以提高太阳电池的效率。因存在较高的晶界、点缺陷，对材料表面和体内缺陷的钝化非常重要，钝化有多种方法，通过热氧化使硅悬挂键饱和是一种比较常用的方法，可使界面的复合速度大大下降，其钝化效果取决于发射区的表面浓度，界面态密度和电子、空穴的浮获截面。在氢气中退火可使钝化效果更加明显。

（3）单双层减反射膜。用优化凹凸表面方式减少光的反射及透射损失，以提高太阳电池的效率。还有反应离子腐蚀（RIE）方法是一种无掩膜腐蚀工艺，所形成的绒面反射率特别低，在 450 ~ 1000μm 光谱范围内的反射率可小于 2%。但存在的问题是硅表面损伤严重，电池的开路电压和填充因子下降。

（4）背表面场的形成。制造背 P－N 结通常采用丝网印刷浆料在网带炉中热退火的方法，该工艺在形成背表面结的同时，对多晶硅中的杂质具有良好的吸除作用，铝吸杂过程一般在高温区段完成，测量结果表明，吸杂作用可使高温过程所造成的多晶硅少子寿命的下降得到恢复。良好的背表面场可明显地提高电池的开路电压。

（5）发射区形成和磷吸杂。对于高效太阳电池，发射区的形成一般采用选择扩散，在金属电极下方形成重掺杂区域而在电极间实现浅浓度扩散，发射区的浅浓度扩散既增强了电池对蓝光的响应，又使硅表面易于钝化。扩散的方法有两步扩散工艺、扩散加腐蚀工艺和掩埋扩散工艺。对于多晶硅材料，磷吸杂对电池的影响得到广泛的应用，较长时间的磷吸杂过程（一般 3 ~4 小时），可使一些多晶硅的少子扩散长度提高两个数量级。在衬底浓度对吸杂效应的研究中发现，即便对高浓度的衬底材料，经吸杂也能够获得较大的少子扩散长度（大于 200μm），电池的开路电压大于 638mV，转换效率超过 17%。

当然，还有其他一些技术这些新技术的应用，极大地提高了太阳电池的转换效率。

3.4　太阳电池组件

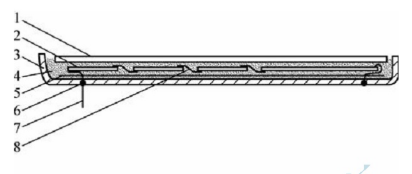
由于晶硅太阳电池本身容易破碎、容易被腐蚀，若直接暴露在大气中，光电转换效率会由于潮湿、灰尘、酸雨等因素的影响而下降，也容易损坏。因此，晶硅太阳电池一般都必须通过胶封、层压等方式做成平板式结构后使用，作为电源使用必须将若干单体电池串、并联连接并严密封装，这就是太阳电池组件。

太阳电池组件封装是太阳电池能够长时间使用的关键环节，其主要作用是隔绝太阳电池与外界大气的联系通道，保护电极和避免互连线受到腐蚀。另外，用刚性材料进行封装也避免了太阳电池的碎裂，封装质量的好坏决定了晶硅太阳电池组件的性能和使用寿命。晶硅太阳电池的封装主要采用真空热压法，将经过正负极焊接的太阳电池单体，经串并联形成晶体硅太阳电池阵列后，两面用聚乙烯醋酸乙烯酯（Ethylene/Vinyl Acetate，EVA）材料，再在两侧加上低铁钢化玻璃和 TPT，放入真空层压机内，将层压腔室抽真空，加热，将玻璃/EVA/太阳电池串/EVA/TPT 热压到一起，保证使用的实用性、互换性、可靠性和寿命。其中，TPT（Tedler-Polyeast Tedler）是太阳电池背面的覆盖物，为白色氟塑料膜。组件封装后有足够的机械强度，能经受在运输、安装和使用过程中发生的冲突、震动及其他应力，减少整体电能损失。



3.4.1 太阳电池组件的结构

常规的太阳电池组件结构有以下 3 种，玻璃壳体式结构如图 3.4 所示，平板式组件如图 3.5 所示，无盖板的全胶密封组件如图 3.6 所示。



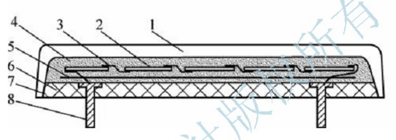


图 3.4 玻璃壳体式太阳电池组件示意图

1—玻璃壳体 2—硅太阳电池 3—互连条 4—黏接剂
5—衬底 6—下底板 7—边框线 8—电极接线柱

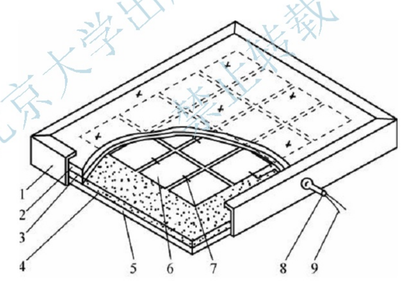


图 3.5 平板式太阳电池组件示意图

1—边框 2—边框封装胶 3—上玻璃盖板 4—黏接剂 5—下底板
6—硅太阳电池 7—互连条 8—引线护套 9—电极引线

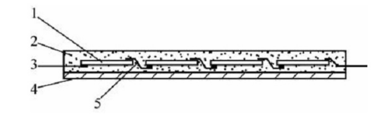


图 3.6 全胶密封太阳电池组件示意图

1—硅太阳电池 2—黏接剂 3—电极引线 4—下底板 5—互连条

3.4.2 太阳电池组件的封装材料

组件寿命是衡量组件质量的重要因素之一。组件工作寿命的长短和封装材料、封装工艺有很大的关系。封装材料对太阳电池起重要的作用，例如，玻璃、EVA、玻璃纤维和TPT对封装后组件的输出功率也会有影响。要求组件所使用的材料、零部件及结构，在使用寿命上互相一致，避免因一处损坏而使整个组件失效。

1. 上盖板

上盖板覆盖在太阳电池组件的正面，构成组件的最外层，它既要透光率高，又要坚固，起到长期保护电池的作用。用做上盖板的材料有钢化玻璃、聚丙烯酸类树脂、氟化乙烯丙烯、透明聚酯、聚碳酯等。

太阳电池所用的封装玻璃，目前的主流产品为低铁钢化压花玻璃，在太阳电池光谱响应的波长范围内（320～1100nm），因其含铁量极低（低于0.015%），所以其透光率极高（在400～1100nm的光谱范围内为91%左右），从其边缘看过去为白色，因而又称白玻璃，对于大于1200nm的红外光有较高的反射率。

另外，对玻璃进行钢化处理，不仅光透过率仍保持较高值，而且使玻璃的强度提高为普通平板玻璃的3～4倍，玻璃钢化过程有助于提高太阳电池组件抗冰雹、抗意外打击的能力，确保整个太阳电池组件有足够高的机械强度。为了减少光的反射，可以对玻璃表面进行一些减反射工艺处理，制成减反射玻璃，其措施主要是在玻璃表面涂布一层薄膜，可有效地减小玻璃的反射率。

关于太阳电池用玻璃或者称光伏玻璃，将在第4章详细地进行论述。

2. 树脂

树脂包括室温固化硅橡胶、氟化乙烯丙烯、聚乙烯醇缩丁醛、透明双氧树酯、聚醋酸乙烯等，一般要求有以下4点：①在可见光范围内具有高透光性；②具有弹性；③具有良好的电绝缘性能；④能适用自动化的组件封装。树脂封装是一种简易的太阳电池封装形式，它所使用的材料成本相对低廉，以其灵活性和低廉的价格广泛地应用于小型太阳能产品，如太阳能草坪灯、太阳能充电器、太阳能教学用具、太阳能玩具、太阳能路标及太阳能信号灯等。

3. 有机硅胶

有机硅产品的基本结构单元是由硅-氧链节构成的，侧链则通过硅原子与其他各种有机基团相连。有机硅不但可耐高温，而且也耐低温，可在一个很宽的温度范围内使用；无论是化学性能还是物理机械性能，随温度的变化都很小。有机硅产品具有良好的电绝缘性能，其介电损耗、耐电压、耐电弧、耐电晕、体积电阻系数和表面电阻系数等均在绝缘材料中名列前茅，而且它们的电气性能受温度和频率的影响很小，并且硅胶固化后呈无色高透明状。

4. EVA胶膜

EVA又被称为太阳电池胶膜，用于黏接玻璃与太阳电池阵列、太阳电池阵列与TPT膜，其透光率良好。标准的太阳电池组件中一般要加入两层EVA胶膜，EVA胶膜在电池



与玻璃、电池与 TPT 之间起黏接作用。EVA 是乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物，未改造的 EVA 透明、柔软，有热熔黏接性、熔融温度低、熔融流动性好等特点。这些特征符合太阳电池封装的要求，但其耐热性差，易延伸而弹性低，内聚强度低，易产生热收缩而致使太阳电池碎裂，使黏接脱层。此外，太阳电池组件作为一种长期在户外使用的产品，EVA 胶膜是否能经受户外的紫外光老化和热老化也是一个非常重要的问题。以 EVA 为原料，添加适宜的改性助剂等，经加热挤压成型而制得的 EVA 太阳电池胶膜，在常温时便于裁切操作；按加热固化条件对太阳电池组件进行层压封装，冷却后即产生永久的黏合密封。玻璃纤维层用玻璃纤维编织而成，用于去除层压时可能被密封在电池板内的气泡。

5. 背面材料

背面材料一般为钢化玻璃、铝合金、有机玻璃、TPT 等。TPT 用来防止水汽进入太阳电池组件内部，并对阳光起反射作用，因其具有较高的红外反射率，可以降低组件的工作温度，也有利于提高组件的效率。TPT 膜厚为 0.12mm，其反射率在 400～1100nm 光谱范围内的平均值为 0.648。

目前应用较多的是 TPT 复合膜，有以下特点：①具有良好的耐气候性，能经受户外的气温变化、紫外光老化和热老化等；②层压温度下不起任何变化；③与黏接材料结合牢固。

6. 边框

平板组件必须有边框以保护组件，有边框的组件组成方阵。边框用黏接剂构成对组件边缘的密封，主要材料有不锈钢、铝合金、橡胶、增强塑料等。太阳电池组件如图 3.7 所示。



图 3.7 太阳电池组件(作者摄于青藏公路沿线)

3.4.3 太阳电池组件的生产工艺

1. 电池测试

由于电池片制作条件的随机性，生产出来的电池性能不尽相同，所以为了有效地将性能一致或相近的电池组合在一起，应根据其性能参数进行分类。电池测试即通过测试电池输出参数(电流和电压)的大小对其进行分类，以提高电池的利用率，做出质量合格的电池组件。

2. 正面焊接

正面焊接是将汇流带焊接到电池正面(负极)的主栅线上，汇流带为镀锡的铜带，使用

焊接机可以将焊带以多点的形式点焊在主栅线上。焊接用的热源为一个红外灯，利用红外线的热效应进行焊接，焊带的长度约为电池边长的两倍，多出的焊带在背面焊接时与电池片后面的背面电极相连。

3. 背面串接

背面串接是将电池串接在一起形成一个组件串，电池的定位主要靠一个模具板，上面有放置电池片的凹槽，槽的大小和电池的大小相对应，槽的位置已经设计好，不同规格的组件使用不同的模板，操作者使用电烙铁和焊锡丝将前面电池的正面电极(负极)焊接到后面电池的背面电极(正极)上，这样依次将电池片串接在一起，并在组件串的正负极焊接出引线。

4. 层压敷设

背面串接好且检验合格后，将串接电池片、玻璃和切割好的EVA、玻璃纤维、背板按照一定的层次敷设好，准备层压。玻璃事先涂一层试剂，以增加玻璃和EVA的黏接强度。敷设时保证电池串与玻璃等材料的相对位置，调整好电池间的距离，为层压打好基础。敷设层次由下向上依次是玻璃、EVA、电池、EVA、玻璃纤维、背板。

5. 组件层压

将敷设好的电池放入层压机内，通过抽真空将组件内的空气抽出，然后加热使EVA熔化，将电池、玻璃和背板黏接在一起，最后冷却取出组件。层压工艺是组件生产的关键步骤，层压温度和层压时间根据EVA的性质确定。目前主要使用快速固化EVA，层压循环时间约为25分钟，固化温度为150℃。

6. 修边

层压时EVA熔化后由于压力而向外延伸固化形成毛边，所以层压完毕应将其切除。

7. 装框

类似于给玻璃装镜框，给玻璃组件装铝合金框以增加组件的强度，进一步地密封电池组件，延长电池的使用寿命。边框和玻璃组件的缝隙用硅酮树脂填充，各边框间用角键连接。

8. 焊接接线盒

在组件背面引线处焊接一个盒子，以利于电池与其他设备或电池间的连接。



图3.8　太阳能接线盒

太阳能接线盒(如图3.8所示)是为用户提供太阳电池快板的组合连接方案，它是介于太阳电池组件构成的太阳电池方阵和太阳能充电控制装置之间的连接器，是集电气设计、机械设计与材料科学为一体的跨领域的综合性设计，是太阳能组件的重要部件。

接线盒的构造：一般太阳能接线盒，包括上盖和下盒，上盖与下盒通过转轴连接。其特征在于，下盒内平



行布置有数条接线座，每相邻两接线座之间通过一个或多个二极管连接，上盖或下盒是用导热材料制作的。其产品类型现已有灌胶式接线盒、屏幕墙接线盒、小组件接线盒等。

9. 组件测试

测试的目的是对电池的输出功率进行标定，测试其输出特性，确定组件的质量等级。太阳电池组件参数测量的内容，常用的除了和单体太阳电池相同的一些参数外，还应包括绝缘电阻、绝缘强度、工作温度、反射率及热机械应力等。绝缘电阻测量是测量组件输出端和金属基板或框架之间的绝缘电阻。在测量前先作安全检查，对于已经安装使用的方阵首先应检查对地电位，静电效应，以及金属基板、框架、支架等接地是否良好等，可以用普通的兆欧表来测量绝缘电阻，但应选用电压等级大致和待测方阵的开路电压相当的兆欧表。绝缘强度是绝缘体本身耐受电压的能力。作用在绝缘体上的电压超过某临界值时，绝缘体将损坏而失去绝缘作用。通常，电力设备的绝缘强度用击穿电压表示，而绝缘材料的绝缘强度则用平均击穿电场强度，简称击穿场强。击穿场强是指在规定的试验条件下，发生击穿的电压除以施加电压的两电极之间的距离。

在室内测试和室外测试两种情况下，对参考组件的形状、尺寸、大小的要求不一致。在室内测试的情况下，要求参考组件的结构、材料、形状、尺寸等都尽可能和待测组件相同。而在室外阳光下测量时，上述要求可稍微放宽，即可以采用尺寸较小，形状不完全相同的参考组件。在组件参数测量中，采用参考组件比直接用标准太阳电池来校准辐照度更好。

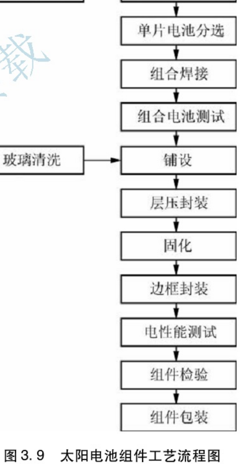


图3.9 太阳电池组件工艺流程图

地面用太阳电池组件长年累月运行于室外环境，必须能反复经受各种恶劣的气候及其他多变的环境条件，并保证要在相当长的额定寿命(通常要求15年以上)内其电性能不发生严重的衰退。在每一个项目进行前后均需观察和检查组件外表有无异常现象，最大输出功率的下降是否大于5%，凡是外观发生异常或最大输出功率下降大于5%者均为不合格，这是各项试验的共同要求。

高压测试是指在组件边框和电极引线间施加一定的电压，测试组件的耐压性和绝缘强度，以保证组件在恶劣的自然条件(如雷击等)下不被损坏。

振动、冲击检测。振动及冲击试验的目的是考核其耐受运输的能力。试验条件为：振动频率为10～55Hz，振幅为0.35mm，振动时间为法向20分钟、切向20分钟，冲击次数为法向、切向各3次。

冰雹试验。模拟冰雹试验所用的钢球大约重227g，下落高度视组件盖板材料而定(钢化玻璃：100cm，优质玻璃：50cm)，向太阳电池组件中心下落。

盐雾试验。在近海环境中使用的太阳电池组件应进行此项试验，在5%氯化钠水溶液

的雾气中储存96小时后，检查外观、最大输出功率及绝缘电阻。更严格的检验还有地面太阳光辐照试验、扭弯试验、恒定湿热储存、低温储存和温度交变检验等。太阳电池组件工艺流程如图3.9所示。

10. 包装入库

随着非晶硅太阳电池的发展，人们也在研究把集成型太阳电池衬底玻璃直接用做受光面的保护板，各单元电池的连接也不用导线，使组件的组装工艺变得特别简单。

3.4.4 太阳电池组件的生产设备

生产太阳电池组件生产线上的全套设备有激光划片机(太阳电池片切割、硅片切割)、太阳能组件层压机、太阳能组件测试仪、太阳电池片分选机等。这些设备都可以由国内厂家生产。

1. 激光划片机

激光划片机(如图3.10所示)主要是实现对太阳电池片、硅、锗、砷化镓等半导体衬底材料的刻划与切割。激光划片机采用计算机控制半导体泵浦及灯泵浦激光工作台，使其能按图形轨迹做各种运动。泵浦就是激励或激发的意思，激光又称镭射(laser)，具备高亮度，高准直性、高同调性等特点，半导体泵浦及灯泵浦激光器都是采用Nd：YAG(掺钕钇铝石榴石)晶体作为激光产生的工作物质，这种材料对泵浦光的吸收波峰在808nm附近，灯泵浦是利用氪灯发出的光来泵浦Nd：YAG晶体，产生1064nm的工作激光，但氪灯发出的光的光谱范围较宽，只是在808nm处有一个稍大的峰值，其他波长的光最后都转换成多余的热量散发掉了。



图3.10 激光划片机[2]

由于半导体激光二极管的发射波长与激光工作物质的吸收峰相吻合，加之泵浦光模式可以很好地与激光振荡模式相匹配，从而光光转换效率很高，半导体泵浦的激光器的光光转换效率可达35%以上(灯泵浦光光效率仅为3%~6%)，整机效率比灯泵浦激光器高出一个量级，因而只需轻巧的水冷系统，所以，半导体泵浦激光器体积小、重量轻、结构紧凑。

2. 太阳能组件层压机

层压机(如图3.11所示)用于单晶(多晶)太阳能组件的封装，能按照设置的程序自动完成加热、抽真空、层压等过程；自动方式是通过控制台预先设定层压各控制参数，手工关盖后自动运行，层压完毕自动报警开盖，等待封装下批组件；手动方式是通过控制台上的控制按钮进行手动操作。平面式层压平台使电池板水平放置，均匀受热，自动化程度高、性能稳定，一个人可轻易完成放置和取出电池板的操作。



3. 太阳能组件测试仪

太阳能组件测试仪(如图 3. 12 所示)专门用于太阳能单晶硅和多晶硅电池组件的测试，通过模拟太阳光谱光源，对电池组件的相关电参数进行测量，一般都有校正装置，输入补偿参数，进行自动/手动温度补偿和光强度补偿，具备自动测温与温度修正的功能。

测量太阳电池的电性能归结为测量它的伏安特性，由于伏安特性与测试条件有关，必须在统一规定的标准测试条件下进行，或将测量结果换算到标准测试条件，才能鉴定太阳电池电性能的好坏，标准测试条件包括标准太阳光(标准光谱和标准辐照度)和标准测试温度，温度可以人工控制。标准太阳光可以人工模拟，或在自然条件下寻找。使用模拟阳光，光谱取决于电光源的种类及滤光、反光系统。辐照度可以用标准太阳电池短路电流的标定值来校准。为了减少光谱失配误差，模拟阳光的光谱应尽量接近标准阳光光谱，或选用和被测量电池光谱响应基本相同的标准太阳电池。



图 3. 11 太阳能组件层压机[2]

图 3. 12 太阳能组件测试仪[2]

关于太阳电池效率的测量，一种情况是太阳模拟器的光谱和标准太阳光的光谱完全一致，另一种情况是被测太阳电池的光谱响应和标准太阳电池的光谱响应完全一致。这两种特殊情况都难以严格地实现，而两种情况相比，后一种情况更难实现，因为待测太阳电池是多种多样的，不可能每一片待测电池都配上和它光谱响应完全一致的标准太阳电池。光

谱响应之所难于控制，一方面出于工艺上的原因，在众多复杂因素的影响下，即使是同工艺、同结构、同材料，甚至是同一批生产出来的太阳电池，也不能保证具有完全相同的光谱响应；另一方面来自测试的困难，光谱响应的测量要比伏安特性麻烦得多，也不易测量正确，不可能在测量伏安特性之前测量每片太阳电池的光谱响应。因此，为了改善光谱匹配，最好的办法是设计光谱分布和标准太阳光谱非常接近的精密型太阳模拟器。规定地面标准阳光光谱采用总辐射的 AM1.5 标准阳光光谱，地面阳光的总辐照度规定为 $1000W \cdot m^{-2}$。标准测试温度规定为 25℃。若受客观条件所限，只能在非标准条件下进行测试，则必须将测量结果换算到标准测试条件下。

习　　题

一、填空题

（1）杂质原子进入半导体内部主要通过两种途径：________和________。

（2）生产晶硅太阳电池组件时敷设层次由下向上依次是：________、________、________、________、________和________。

（3）地面用太阳电池组件长年累月运行于室外环境，保证额定寿命________内其电性能不发生严重的衰退(通常要求 15 年以上)。太阳能可以转换的能量形式主要有________、________、________和电能等。

（4）晶硅太阳电池模拟冰雹试验所用的钢球大约重________，对组件盖板材料为钢化玻璃的下落高度为________，对优质玻璃的下落高度为________。

二、问答题

（1）详细介绍晶体硅太阳电池的生产工艺。

（2）简述目前提高晶硅太阳电池效率的主要措施。

（3）晶体硅太阳电池和晶体硅太阳电池组件有什么区别？为什么要把晶体硅太阳电池做成组件？

（4）详细介绍晶体硅太阳电池组件的生产工艺。

本章参考文献

[1]　沈辉，曾祖勤．太阳能光伏发电技术[M]．北京：化学工业出版社，2005.

[2]　厂家网上公布的资料．



第4章 太阳能玻璃

太阳能玻璃一般是指应用于太阳能光伏发电的玻璃,或者说太阳电池用的玻璃。第3章晶硅太阳电池组件用封装玻璃就是钢化压花玻璃。另外,太阳能玻璃也指薄膜太阳电池的衬底材料,即浮法玻璃。那么,这些玻璃是怎样生产的?怎样通过在玻璃上制备薄膜来提高太阳电池的效率和节能效果?这就是本章的主要内容。

4.1 太阳能玻璃简介

太阳能玻璃(Solar Glass)是指应用于太阳能设备上对太阳光具有较普通玻璃更高透过率,或能选择性透过的玻璃。太阳能玻璃主要的应用领域是太阳电池和平板型太阳能集热器。在国内市场,平板型太阳能集热器逐渐被真空管式集热器所替代,因此,目前太阳能玻璃主要应用于太阳电池,所以也称光伏玻璃。太阳能玻璃可以使用钢化或非钢化的压花玻璃和浮法玻璃。在太阳能玻璃中,高透光率特性的应用更为广泛,现今应用最广的高透光率玻璃是低铁含量的玻璃,也就是俗称的超白玻璃。“白”不是指玻璃是白色,而是说玻璃是透明的,其英文名称为 Ultra-clear Glass。其基本要求与普通的透明平板玻璃类似,特别之处在于铁含量低(不超过0.015%),低的杂质铁含量带来高的太阳光透过率。就国内应用最多的3.2mm 和4mm 玻璃而言,太阳光透射比一般达到90% ~92%。目前各企业测定太阳光透射比的波段也各不相同:一部分企业测可见光波段;一部分企业测 50 ~ 1100nm、350 ~1200nm的波段;少数企业测整个太阳能可见光和近红外光谱(350 ~2500nm)。

当然,太阳能玻璃的其他要求还有:有一定的机械强度;对雨水和环境中的有害气体有一定的耐腐蚀性能;长期暴露在大气和阳光下,性能不能严重恶化;膨胀系数必须与其他结构材料相匹配;要求表面反射尽可能少,以增加透光率。

在超白无色透明玻璃中,主要有害杂质是铁元素,铁在普通玻璃中属于杂质(吸热玻璃除外)。铁杂质的存在一方面使玻璃着色,另一方面增大玻璃的吸热率,也就降低了玻璃的透光率。铁是由原料本身、耐火材料或金属材质的生产设备等引入的,不可能完全避免。人们只能通过生产控制尽可能地减少铁在玻璃中的含量。普通玻璃本来就是透明的,为了提高透光率,要进一步将玻璃成分中的 Fe_2O_3 含量降低。早在20世纪40—50年代,以美国 Weyl 教授为代表的一些专家学者就对玻璃中的铁进行了系统的研究,认为玻璃中铁的氧化价态存在着以下动平衡关系:

$$Fe^{2+} \underset{\text{温度高、酸性强、还原性增强}}{\overset{\text{温度低、碱性强、氧化性}}{\rightleftharpoons}} Fe^{3+}$$

一方面，Fe^{2+}极易氧化，因此自然界中极少见到纯的亚铁氧化物；另一方面，高温下Fe^{3+}氧化物也不太稳定，易于分解生成Fe^{2+}。1475℃时Fe_2O_3的分解压达到101325Pa，而在1575℃时的分解压甚至达到1013250Pa，这就是说，温度在1400～1500℃之间时，即使加入纯的Fe_2O_3也会部分分解放出氧，生成Fe^{2+}。硅酸盐玻璃中Fe^{2+}和Fe^{3+}总是共存的，只是随熔制条件不同其含量有所变化而已。

两种价态铁的氧化物共存，产生了一种极其重要的结构形态：Fe^{3+}-O-Fe^{2+}，或称铁酸亚铁结构，这是一种Fe_3O_4的结构，含铁玻璃着色的根本原因是这种铁酸亚铁结构，并不是Fe^{2+}形成的硅酸亚铁($Si^{4+}-O-Fe^{2+}$)或Fe^{3+}形成的硅酸铁($Si^{4+}-O-Fe^{3+}$)结构。这是因为Fe^{2+}只在红外区吸收光，Fe^{3+}只在紫外区吸收光，二者都不会在可见光区产生颜色。铁酸亚铁结构在可见光的红光到近红外区强烈吸收光、强烈着色，使玻璃生成明亮的绿蓝色调。

根据原子物理学，当物质受到光照射时，原子中的电子(主要是价电子)受到光能的激发，从能量较低(E_1)的轨道跃迁至能量较高(E_2)的轨道，亦即从基态跃迁至激发态。因此，只要基态和激发态之间的能量差处于可见光的能量范围(即$E_2-E_1=h\nu$)时，相应波长的光就被吸收，从而呈现颜色。

从光学原理上讲，物质呈色的总的原因在于光吸收和光散射，尤其是前者。物质吸收一定波长的光，同时呈现出相应的互补色。如果物质吸收光能后进行电子跃迁所产生的发射光谱在可见光范围之内，物质的颜色则实际上为其吸收的入射光的互补色与发射光谱产生的光的混合色；若产生的发射光谱不在可见光范围之内，物质的颜色则取决于物质吸收入射光后产生的互补色。当白光投射到透明物体上时，如全部透过，则呈现无色；如果吸收某些波长的光，而透过另一部分波长的光，则呈现透过部分相应的颜色。

在平板玻璃的生产中，常用的澄清剂为芒硝，其化学组成是硫酸钠(Na_2SO_4)。硫酸钠自1200℃左右开始分解生成SO_3，即$Na_2SO_4=SO_3+Na_2O$。在更高温度下，SO_3分解放出SO_2，即$2SO_3=2SO_2+O_2$，SO_2在玻璃中几乎不溶，所以放出SO_2的过程就是玻璃液中的气泡被带出的澄清过程。在芒硝配合料中加入还原剂炭粉，有利于芒硝在相对较低的温度下分解：$2SO_3+C=2SO_2+CO_2$。若加入炭粉的量适宜，则SO_3充分分解放出SO_2，如果炭粉加入过量，或者说配合料化学需氧量(COD值)较高，则芒硝澄清剂配合料中的硫质就会进一步还原为S^{2-}，形成硫化物，如Na_2S、FeS。而硫化物溶于玻璃，除降低芒硝的澄清效果外，硫化物大多带有颜色，特别是FeS具有较强的着色能力，可使玻璃呈棕黄色，甚至会掩盖绿色，而且这种着色也很不稳定，属于生产的异常着色，要极力避免。由此可见，以芒硝为澄清剂的含铁玻璃随炭粉加入量由少到多，颜色变化为：黄绿色→绿色→棕色。所以，在超白无色透明玻璃中，主要就是要控制这种有害的杂质铁元素。降低其铁含量，玻璃的白度虽然增加，但成本提高，因此可以在保持基础铁含量不变、低制造成本的情况下，加入复合脱色剂作为改变Fe^{2+}和Fe^{3+}平衡状态的修正剂，来提高玻璃的白度。

太阳能光伏玻璃与普通平板玻璃都是平板玻璃，只是生产工艺、品质上不同。光伏玻璃的生产可以分为两类：压延玻璃和浮法玻璃。

4.2 压延光伏玻璃

4.2.1 光伏玻璃原料选择的一般原则

光伏玻璃的原料选择除对铁元素的控制外，一般来说，还要遵循以下原则。



（1）原料的质量必须符合要求，而且要稳定。原料的质量要求主要包括原料的化学成分、结晶状况（矿物组成）和颗粒组成等指标。原料的主要化学成分（对于简单组成物或矿物也可称为纯度）、杂质应符合要求。有害杂质特别是铁的含量必须在要求的范围内。原料的矿物组成、颗粒度要符合要求。原料的质量要稳定，尤其是化学成分要稳定，其波动范围根据玻璃化学成分所允许的偏差值进行确定。

（2）易于加工处理。若质量符合要求，优先选用易加工处理的原料。如引入二氧化硅时，对于石英砂和砂岩，若石英砂符合质量要求，就不选用砂岩。因为一般情况下，石英砂只要经过筛分和精选处理就可以应用，而砂岩要经过煅烧、破碎、过筛等加工过程，其加工处理设备的投资以及生产费用就比较高，在条件允许的情况下应尽量选用石英砂。

（3）不使用对环境有污染和对人体有害的原料。如果必须使用，一定要做好防护措施。轻质原料易飞扬，容易分层，并且对人体的呼吸系统有害，因此少用过轻原料，例如，能采用重质纯碱，就不采用轻质纯碱等。

（4）对耐火材料的侵蚀要少。氧化物如萤石、氟硅酸钠等是有效的助熔剂，但其对耐火材料的侵蚀非常大，在熔制条件下最好不使用。

当然，还有在保证质量的情况下尽可能成本低，来源稳定等。

4.2.2　光伏玻璃的原料

根据光伏玻璃高透光率的要求，从原料制备起就要严格控制铁含量，一般要求原料中Fe_2O_3的含量不超过0.015%。为了避免主要原料的成分波动，从原料的品位、水分、粒度、仓储、运输等各环节采取相应措施，对生产过程中混入的铁等要采取措施尽量除去。

1. 引入SiO_2的原料

SiO_2是形成玻璃骨架的主体，引入的SiO_2硅质原料是玻璃生产中最主要和用量最大的原料，也是太阳能玻璃生产中首先要解决和控制的。要求其化学成分中$SiO_2>99.0\%$、Al_2O_3、$Fe_2O_3\leqslant0.006\%$、$TiO_2\leqslant0.01\%$，当然，对水分和pH也有一定要求。其来源主要有两种，一种是优质的石英岩，其本身的品位就满足低铁玻璃生产的要求，在加工过程中要尽量减少铁的混入，磨矿不能采用常用的棒磨，可以采用传统的石碾或用其他方法。另外一种是对普通平板玻璃用优质硅砂进行浮选等选矿处理，使其满足要求，这种砂的成本相对较高，其生产过程中排放的尾矿和废水对环境的破坏也较大。

石英砂的颗粒度与颗粒组成是重要的质量指标。首先要求颗粒度要适中。实践证明，硅砂的熔化时间与颗粒度成正比，颗粒度过大，石英砂难以熔化，但过细又容易飞扬结块，使配合料不易混合均匀，同时过细的硅砂含有较多的黏土，而且由于其表面积大，附着的有害物质也较多。其次要求粒度组成合理。小于100目粒级中的化学成分波动严重，SiO_2含量低，Fe_2O_3、Al_2O_3杂质含量高，偏离平均数值远。细级别含量高，其表面能增大，表面吸附和凝聚效应增大。当原料混合时，发现成团现象。另外细级别多，在储存运输过程中受震动和成锥作用的影响，与粗级别间产生强烈的离析。这种离析的结果，使得进入熔窑的原料的化学成分处于极不稳定的状态。对于优质的石英砂不需要经过破碎、粉碎处理，成本较低，是理想的玻璃原料，含有害杂质较多的石英砂不经富选除铁，不宜使用。

2. 引入Al_2O_3的原料

Al_2O_3为中间体氧化物，既可以处于网络间隙，也可以进入玻璃网络，起到补网作用，

增加玻璃的稳定性，降低玻璃的热膨胀系数。少量的 Al_2O_3 可以提高玻璃的抗析晶能力，增加玻璃的化学稳定性，但会显著增加玻璃的熔化温度。

普通玻璃制品通常由长石引入 Al_2O_3，但长石矿一般伴生矿物多，不可避免会混入有害杂质，最主要的是氧化铁，对玻璃的熔化质量和透光率都要产生不利的影响。因此，在太阳能玻璃生产中，用氢氧化铝代替长石引入 Al_2O_3。氢氧化铝是一种化工产品，一般纯度较高，为白色结晶粉末，比重为2.34，加热失水而成 $\gamma-Al_2O_3$。$\gamma-Al_2O_3$ 活性大，称为活性氧化铝，易与其他物料化合，所以采用氢氧化铝比采用氧化铝容易熔制。同时，氢氧化铝放出的水汽，可以调节配合料的气体率，并有助于玻璃液的均化。

3. 引入碱金属氧化物的原料

氧化钠 Na_2O 是玻璃网络外体氧化物，能提供游离氧，使 Si－O 发生断键、网络破坏，从而可以降低玻璃的黏度，是玻璃良好的助熔剂。引入 Na_2O 的原料主要为纯碱和芒硝，有时也采用一部分氢氧化钠和硝酸钠。纯碱是玻璃中引入 Na_2O 的主要原料，主要成分是 Na_2CO_3。在熔制时 Na_2O 进入玻璃，CO_2 则逸出进入炉气中。超白玻璃用纯碱一定要严格控制杂质含量，特别是 Fe_2O_3 的含量。

芒硝分为无水的、含水的两种，工业生产多使用无水芒硝，主要成分是 Na_2SO_4。芒硝在提供 Na_2O 的同时，还能起澄清作用。但是，用纯碱引入 Na_2O 比芒硝要好，因为芒硝蒸气对耐火材料有强烈的侵蚀作用，并且 Na_2O 含量低，增加生产费用。因此，在太阳电池玻璃生产中，主要使用纯碱提供 Na_2O，同时使用少量芒硝起高温澄清作用。

还原剂一般使用焦炭粉，为了促使 Na_2SO_4 充分分解，应将芒硝和还原剂预先混合均匀，然后加入到配合料中。还原剂的用量按理论计算占 Na_2SO_4 质量的4.22%，但考虑到还原剂在未与 Na_2SO_4 反应前的燃烧损失以及熔炉气氛的不同性质，使用相应根据实际情况进行调整，实际上为4%～6%，有时甚至在6.5%以上。用量不足时 Na_2SO_4 不能充分分解，会产生过量的硝水，对熔窑耐火材料的侵蚀较大，并使玻璃制品产生白色的芒硝泡；用量过多时会使玻璃中的 Fe_2O_3 还原成 FeS 和生成 Fe_2O_3，与多硫化钠形成棕色的着色团——硫铁化钠，导致玻璃呈棕色。

硝水中除含有 Na_2SO_4 以外还含有 NaCl 和 $CaSO_4$。为了防止硝水的产生，芒硝与还原剂的组成最好保持稳定，预先充分复合，并保持稳定的热工制度。硝酸钠 $NaNO_3$ 又称硝石，我国所用的都是化工产品。$NaNO_3$ 分解生成 Na_2O 的同时还放出氧气，也是澄清剂、脱色剂和氧化剂，所以，需要氧化气氛的熔制条件时，可使用硝酸钠引入一部分 Na_2O。

4. 引入碱土金属氧化物的原料

方解石是自然界分布极广的一种沉积岩，主要成分是碳酸钙。无色透明的菱面体方解石结晶称为冰洲石，用于制造光学玻璃。用做玻璃原料的一般是不透明的方解石。粗粒方解石的石灰岩称为石灰石，石灰石 $CaCO_3$ 是除硅砂外的另一种主要矿物原料，主要用来引入 CaO，其化学成分中的 Fe_2O_3 也要控制在0.01%以下。

白云石的化学成分为 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$，一般情况下，白云石中常见的杂质是石英、方解石和黄铁矿，含铁量较高，无法满足超白玻璃的成分要求，因此，部分厂商不使用白云石引入 CaO 和 MgO，玻璃中需要的少量 MgO 由其他矿物原料引入。当然，如果铁含量可以控制在要求范围之内，也可使用。

5. 辅助原料

向玻璃配合料或玻璃熔体中加入一种高温时自身能气化或分解放出气体，以排除玻璃中气泡的物质，称为澄清剂。常用的澄清剂有白砒、三氧化二锑、硝酸盐、硫酸盐、氧化物、氯化物、氧化铈、铵盐等。白砒是极毒的原料，0.06克即能致人死亡，所以一般不用；三氧化二锑（Sb_2O_3）的相对分子量是291.5，相对密度是5.1，白色结晶粉末，其澄清作用与白砒相似，三氧化二锑的毒性小，必须与硝酸盐共同使用，才能达到良好的澄清效果。

关于配方，不同的公司会有所不同，这主要是公司根据成本、性能指标等因素的不同做出的必要调整。

4.2.3 碎玻璃的使用

破碎的不合格的玻璃制品、生产过程中产生的玻璃碎片和社会上玻璃的废弃物，均可用作玻璃的原料，统称为碎玻璃。在配合料中加入部分碎玻璃，不但可以合理利用废物，还可以防止配合料分层，加快熔制过程，降低玻璃熔制的热量消耗，从而降低玻璃的生产成本，增加产量，在长期使用碎玻璃的同时，要及时检查成分中的碱性氧化物烧失和二氧化硅升高等情况，及时调整补充，确保成分稳定。

碎玻璃的表面有很快吸附水气和大气的倾向，使表面形成胶态，与玻璃内部的组成形成差异。碎玻璃中也缺少一部分碱金属氧化物和其他易挥发的氧化物。由于玻璃在熔制过程中与耐火材料相互作用，碎玻璃中的三氧化二铝和三氧化二铁有所增加，碎玻璃会在玻璃熔体中形成由界面分隔的所谓细胞组织，引起不均匀现象，使玻璃变脆。

碎玻璃在使用的过程中要确定粒度大小、用量、加入方法、合理的熔制制度，以保证玻璃的快速熔制和均化。当循环使用本厂的碎玻璃时，要补充氧化物的挥发损失（主要是碱金属氧化物、氧化硼、氧化铅等）并调整配方，保持玻璃的成分不变。碎玻璃比例加大时还要增加澄清剂的用量。使用外来碎玻璃时还应清洗、选别、除去杂质，特别是采用磁选法除去金属杂质。同时，必须取样进行化学分析，根据其化学成分进行配料。

虽然碎玻璃的粒度没有一定的要求，但应当均匀一致。如碎玻璃的粒度与配合料的其他原料的粒度相当，则纯碱将优先于碎玻璃反应，使石英砂溶解困难，整个熔制过程就要变慢变差。碎玻璃的粒度应当比其他原料的粒度大得多，这样有助于防止配合料分层，并使熔制加快。一般来说，碎玻璃的粒度在2～20mm之间，熔制较快；考虑到片状、块状、管状等碎玻璃加工处理因素，通常采用20～40mm的粒度。

碎玻璃可预先与配合料中的其他料混合均匀，也可以与配合料分别加入到熔炉中。在熔炉冷修点火时，常用碎玻璃预先填装熔化池；或在烤炉后开始投料时，先投入碎玻璃，使池炉砖的表面上先涂上一层玻璃液，以减少配合料对耐火材料的侵蚀。

4.2.4 光伏玻璃的化学组成

在确定光伏超白玻璃的化学组成时，要考虑以下几个因素。①由于平板玻璃生产规模大，产量高，要求玻璃熔制过程要迅速，因而设计的玻璃成分要易于熔化和澄清。②超白玻璃使用过程中往往会遇到高温高湿的环境，这时玻璃会发生硅酸盐水解过程，出现白斑，降低透光率。因此，要求超白玻璃应有良好的化学稳定性，在保存及使用过程中不发霉。③在成形温度范围内析晶性能要小。玻璃的组成要保证玻璃析晶范围小，析晶上限温度低和析晶速度慢。④玻璃料性要短，有较快的硬化速度，以适应高速成形。

太阳能玻璃各基本成分含量见表4－1。

表4－1　太阳能玻璃各基本成分的重量百分比

成　　分	重量百分比/%
SiO_2	67～－75
Al_2O_3	0.1～3
Na_2O	10～18
K_2O	0～5
CaO	7～17
MgO	0.1～6
Fe_2O_3	0～0.015

本范围较宽泛，实际生产中，具体要求不同的情况会产生不同的结果。

4.2.5　压延光伏玻璃的生产

压延光伏玻璃也称超白布纹(绒面)玻璃，具有高太阳光透过率、低吸收率、低反射率、低含铁量等优异特性，是最理想的太阳能光电、光热转换系统封装材料，能极大地提高光电、光热转换效率。

采用压延法生产的玻璃品种有压花玻璃(2～12mm后的各种单边花纹玻璃)、夹丝网玻璃(制品厚度6～8mm)、波形玻璃(有大波和小波之分，其厚度在7mm左右)、槽型玻璃(分为无丝和夹丝两种，其厚度在7mm)、熔融法制的玻璃马赛克(20mm×20mm、25mm×2mm的彩色玻璃马赛克)、熔融法制的微晶玻璃花岗岩板材(晶化后的板材经研磨抛光而成制品，板材厚度为10～15mm)。超白压延玻璃和普通压延玻璃的生产工艺相比，熔制过程因为铁含量差异带来不同外，成型过程基本一样。压延法有两种形式，一种是间歇式生产的平面压延和辊间压延，另一种是连续生产的连续压延。

平面压延法将玻璃液倒在浇注台的金属板上，然后用沉重的金属棍压延使之变为平板，在隧道窑中退火。由于工作台温度条件不同，玻璃液的温度高，很难建立温度的热制度，制得的平板玻璃表面不平整，玻璃板的下面常有很多小裂纹，需要经过研磨和抛光磨去很厚一层玻璃，是间歇式生产。辊间压延法采用对辊，是将玻璃液浇注到承重板上，然后在两个压辊间压过，展开成平板送去退火，是对平面压延法的改进版，仍需研磨和抛光去掉一层玻璃，是间歇式生产。连续压延法是在辊间压延法的基础上发展起来的，玻璃液由池窑的工作池沿流料槽连续流出，经过唇砖进入由两个用水冷却的压辊所组成的压延设备中，压延成的玻璃经辊式输送机送入退火炉进行退火，可以连续生产。

对压延玻璃的成分有以下要求：压延前，玻璃液应具有较低的黏度以保持良好的可塑性；压延后，玻璃的黏度应迅速增加，以保证固型，保持花纹的稳定和清晰，制品应具有一定的强度并易于退火。

压延法玻璃生产是一项成熟的技术，技术门槛低，竞争激烈。

4.3　浮法光伏玻璃

4.3.1　浮法玻璃生产线

浮法玻璃工艺是将高温熔融的玻璃液漂浮在重金属液面，通常是锡液面上，借助这两种



液体的表面张力和重力的共同作用，使玻璃液获得抛光成形的一种新工艺，因其是用漂浮法成形的，故称为浮法玻璃。它是英国皮尔金顿公司经过近 30 年的研究，于 1959 年进行工业生产的。这种生产方法的主要优点是，玻璃质量高(接近或相当于机械磨光玻璃)、拉引速度快、产量大、产品规格多样化。浮法的出现，是世界玻璃生产发展史上的一次重大变革。

浮法玻璃生产线主要分为熔窑、锡槽、退火窑及冷端设备。在进行浮法玻璃生产时，原料车间制备好的配合料经原熔皮带送入熔窑料仓，经投料机送入熔窑，熔化成合格的玻璃液，液流从熔窑末端带有调节闸板的溢流口，经托砖流入锡槽，熔融成玻璃板，然后经输送辊台进入退火窑。玻璃带在退火窑内按一定的温度曲线退火，消除成型、冷却过程中产生的残余应力，使应力降低到切割和使用所要求的数值。退火后的玻璃带由退火窑进入切割区。经切割、掰断、掰边、加速分离，最后到人工取板桌进行人工取板。合格的玻璃板经人工包装后由吊车经吊装孔运至成品库。不合格的玻璃板经破碎后送至碎玻璃堆场备用，堆场的碎玻璃由装载机运至原料车间，经提升机送至碎玻璃仓，经称量后均匀地撒到混合料料带上，经原熔皮带送入熔窑料仓。

4.3.2 浮法成形的特点

1. 浮法成形工艺的流程

浮法玻璃生产是原料按一定比例配制，经熔窑高温熔融在通入保护气体(N_2及 H_2)的锡槽中完成的。熔融玻璃从池窑中连续流入并漂浮在相对密度大的锡液表面上，在重力和表面张力的作用下，玻璃液在锡液面上铺开、摊平，上下表面平整，经硬化、冷却后被引上过渡辊台。辊台的辊子转动，把玻璃带拉出锡槽进入退火窑，经退火、切割，就得到平板玻璃产品。玻璃表面特别平整光滑，厚度非常均匀，光学畸变很小。浮法玻璃按外观质量分为优等品、一级品、合格品 3 类。另外，浮法玻璃选用的矿石石英砂原料要求高，生产出来的玻璃比一般玻璃纯净、洁白、透明度好。

浮法生产的工艺要求浮抛金属液在 1050℃下的密度要大于 2500kg · m^{-3}，这是保证玻璃能漂浮在金属液面上的基本条件；金属的熔点应低于 600℃，沸点高于 1050℃。1000℃左右的蒸气压应尽可能低，要求小于 13. 33Pa。这就是说，在玻璃带离开浮抛窑的温度，金属应呈液态，并且高温时的蒸气压不能太高，以免大量挥发；在还原气氛中能以单质金属液存在；在 1000℃左右温度下不与玻璃发生化学反应。能满足上述要求的金属有镓、铟、锡 3 种。其中锡的价格便宜，高温下与玻璃反应最小，没有毒性，因而被选为浮抛介质。

2. 保护气体的输送和混合

1）保护气体的输送

浮法玻璃作业是连续性生产，在运转期间保护气体的生产和供应不能间断，必须保持其连续性。氢气在纯化前在湿式储气柜储存(常压生产时)和中压储罐储存(压力生产时)。氮气储存则可采用中压储罐储存和液氮储存。要注意高纯气体长期储存时其纯度将会降低。

保护气体为高纯度气体，其氧浓度小于 0. 0005%，与大气中氧浓度相差几万倍，也就是说，它们之间的氧分压相差很大。所以，保护气体在输送过程中，会产生大气中的氧向输送系统内渗透的现象。随着输送距离的增加，保护气体的纯度可能相应地有所下降。因此，保护气体输送系统的严密性就显得十分重要。保护气体的输送距离应力求缩短，输送

管道的接头要少，管材应选用无缝钢管及不锈钢管。

2）保护气体的混合

氮气和氢气的混合可以在气体混合罐内进行。但较为简单的是在输送管道上混合，即在氮气管道上安装混合器，H_2以径向通入管道，N_2流动时将氢气带走。N_2和 H_2在输送管道内可得到很好的混合。H_2压力应与 N_2压力相近并稍大于 N_2压力。N_2和 H_2混合前应分别在各自的输送管道上装设计量装置，以便调节氮氢的混合比例。

3. 成形玻璃液的控制

玻璃流液稳定是浮法生产稳定的基础，也是三大热工设备作业稳定的前提。流道上的流量调节阀门是为了稳定生产而设置的。但在生产过程中，由于黏度变化或其他条件的变化往往在不变动闸门和拉引速度的情况下，玻璃带仍出现忽窄忽宽的现象。玻璃液在熔窑出口处因溢满而流入流道中。流道是开口渠道，黏滞的玻璃液在调节闸板门下流过，经过流槽才流淌到锡液表面上，它远比黏性流体在管道中的流动复杂得多。具体操作中要注意以下几点。①闸板开度对流量的影响很大，因此闸板必须有微调装置，在生产中只能微量调节，以免造成大的流量波动。②熔窑液面波动和玻璃液温度波动时，对板宽也有一定影响，要达到生产平衡，熔窑玻璃液面波动范围在±0.1mm 以内。熔窑内气氛压力稳定，尽量少调流量闸板，是稳定生产的重要条件。③玻璃液在锡液面上摊平，当玻璃液的表面张力和重力充分起作用并达到平衡时，它的上下表面互相平衡，厚度均一，但玻璃液是粘性液体，它从流到锡槽的自然流股摊平到平整需要一定的时间，这样才能保证表面张力充分发挥作用，这段时间称为摊平时间。实践证明，严格控制玻璃原料的成分及配合料的质量，在熔化质量良好的情况下，流入锡槽的玻璃液在均匀的温度场摊平区域内停留 1 分钟的时间就能得到光洁平整的玻璃液面。在生产中适当延长高温区或作用时间，可防止玻璃液和锡液降温过快，对平整化有利，同时为了使玻璃板在摊平区域有足够的时间，就必须在成形过程中很好地控制拉引速度、黏度和表面张力之间的关系。④浮在锡液表面的玻璃液在没有外力的作用下，它的厚度与水银在玻璃板的状况相同，同样取决于两个因素：一是表面张力，它力图使玻璃液收缩变厚，从而使其表面积最小；二是重力，它力图使玻璃液摊开变薄，从而使其势能最低。当两种相反的力达到平衡时，玻璃液厚度就称为平衡厚度。在一定的温度范围内，玻璃液厚度超过平衡厚度时，它将展开变薄；玻璃液的厚度小于平衡厚度时，它将收缩变厚，通过计算，在 850℃成形结束时获得玻璃带的平衡厚度大约为 7mm。在保持规定的工艺过程生产浮法玻璃的情况下，当玻璃、锡液和保护气体的化学组成波动不大时，自然厚度实际上是相同的。虽然熔融锡液面和玻璃带之间的摩擦力不大，但玻璃带的整个拉引力却导致了玻璃带厚度减小到 6.3～6.6mm。

4. 薄玻璃生产技术

薄玻璃的生产难点是既要维持一定的玻璃带宽度和保持良好的表面质量，又要维持一定的拉引速度。通过各国研究者多年的研究得出，机械拉边法在生产中具有良好的经济效益，并日趋完善。机械拉边法是在玻璃带的适当位置设置若干对拉边机，对玻璃带两边施加横向拉力的同时适当加快玻璃带的拉引速度把玻璃拉薄，此法用于生产 2～5mm 的玻璃，还可生产小于 1mm 的超薄玻璃。拉边机使用的对数和拉制玻璃的厚度直接相关，拉制玻璃越薄，使用拉边机台数越多，由浮法玻璃拉薄原理可知，拉边机放在玻璃带黏度为



$10^{4.25} \sim 10^{5.75}$的范围内。经验证明，拉边机放置区温度太高，拉薄效果差；放置区温度太低，辊头打滑，拉不住带边。确定拉边机放在锡槽的位置以后，还要根据生产的玻璃带宽度，拟定拉边机辊头深入锡槽的距离，并在杆上定好标记，作为调整的依据。以上工作完成后，就可以把预先安排好的锡槽操作孔打开，同时推上拉边机。辊头位于玻璃带边部的上方。为避免保护气体从悬臂管和操作孔之间的间隙逸出，需要填塞耐高温的密封料，但这种方法既费时，效果又差。最好的方法是选用耐高温金属密封套。接着是压拉边机。通常按照拉边机放置区的温度高低顺序进行，先压温度较高处的压边机，再压温度较低处的压边机，同时注意两边操作的协调。薄玻璃的生产一般是在6mm的基础上进行的，所以，在所有拉边机都压上以后需要提高玻璃带的拉引速度，同时调整拉边机的速度。

5. 浮法成形与其他成形的比较

浮法成形的优点：

①浮法成形适用于高效率制造优质平板玻璃，上下表面相互平衡，厚度均匀，表面受机械损伤小，光洁度高。②生产规模可以不受成形方法的限制。③可以根据需要进行线切割，成品率高。④连续作业周期长，设备利用率高，利于稳定生产。⑤易于科学化管理和实现自动化，机械化劳动生产效率高。

浮法成形的缺点：

①浮法成形对于生产小于2mm的超薄玻璃非常困难。②浮法是单机生产，所以它的市场适应能力差，同时对各个生产环节、设备、操作等要求很高，任何一个环节出现故障都可能造成全线停产的大事故。③浮法玻璃生产有一些不良的副作用，它加剧了剩余铁原子在玻璃中的光堵倾向，所以，浮法玻璃生产所需原料中的铁成分减少三成左右，才可以达到相同等级的透明度。为了弥补这一点，原材料需要更纯些，这意味着原材料会变得更加昂贵。

4.3.3 浮法锡槽技术

浮法锡槽成形工艺技术是浮法技术的核心，锡槽是实施该工艺最关键的热工设备，所有品种和规格的玻璃均要在锡槽内形成。

1. 锡槽的组成结构

锡槽是浮法玻璃的关键部位，锡槽主要包括槽体、胸墙、顶盖、钢结构、出口端和入口端等部分。锡槽顶部设有电加热装置，以便适应在投产前烘烤升温，临时停产时保温及生产时调节温度等需要。为了防止锡液的氧化，可从顶部或侧部导入还原性气体。锡槽底部有一定的空间高度，可以通风，并且设置冷风装置，冷却槽底，使槽底钢板温度降低，防止锡液对钢板和固定螺栓的侵蚀，减小锡液对耐火材料的浮力和钢壳的热变形。

（1）槽体。槽体是用来装金属锡液的。锡液密度较大，高温时黏度很小，渗透性很强，所以锡液从耐火材料衬里向下渗漏是不可避免的。为了防止锡液漏出，在耐火材料衬里外面设有金属外壳，加之有锡槽底的吹风冷却，锡液被限制在金属外壳里而不会外漏。槽体的耐火材料衬里有耐火混凝土和耐火砖两种。

（2）顶盖。在耐火混凝土预制块中配有钢筋，下表面预埋了耐热钢的吊钩，用来支撑电热丝瓷管，瓷管可以沿锡槽横向布置，也可以纵向布置，顶盖上表面有露头的螺栓，以便将顶盖固定吊挂，露头螺栓的另一头为弯形，预埋时，弯形部分应勾住主筋。顶盖的吊挂有两种形式：

一种是用一根顶盖横梁将几块预制块固定连在一起，这种结构适用于顶部无密封罩的锡槽；另一种形式是用螺栓直接吊挂在密封罩上部的梁上，这种结构适用于顶部有密封罩的锡槽。

（3）胸墙。在顶盖和池壁之间的墙体称为胸墙。生产过程中的许多操作是通过胸墙上的开口进行的，所以胸墙结构应该满足操作方便的要求，同时还要有较好的气密性和保温性。在胸墙上应设置操作孔、拉边机孔、观察孔、电视摄像头孔、挡边器孔、冷却器孔和测温孔等。

（4）钢结构。钢结构是锡槽的骨架部分，锡槽的各部分依靠骨架连接成一个整体。

（5）入口端。入口端是连接窑尾和锡槽的主要通道，它主要由流道、流槽、顶盖、侧墙、安全闸板和流量调节闸板等部分组成。

（6）出口端。出口端是锡槽尾部的延伸部分。出口端结构在很大程度上决定了锡槽气密性的好坏。所以，出口端的结构既要方便操作，又要有良好的密闭性。

2. 锡槽的分类和对锡槽的要求

锡槽按不同发明厂家分为以下 3 种。①PB 法锡槽。是由英国皮尔金顿玻璃有限公司发明的，锡槽的入口端为窄流槽形式，主体结构为宽窄型，内衬耐火材料，外壳为钢罩。锡槽的出口端由过渡辊材组成。②LB 法锡槽。美国匹兹堡玻璃有限公司发明的。锡槽入口端为宽流槽形式，主体结构为为直通型，锡槽内衬耐火材料，外壳为钢罩，锡槽出口端由过渡辊材组成。③洛阳浮法锡槽。由中国玻璃工作者设计，在洛阳市生产成功，由此得名。锡槽结构采用窄流槽、宽窄主体结构、过渡辊台等，锡槽内衬为耐火材料，外壳为钢罩。

浮法工艺对锡槽的要求很高。①规模要与熔窑、退火窑相适应，有一个适合于生产不同厚度玻璃的合理形状，其主要部件与材质应满足浮法工艺对玻璃液的流入、摊平、抛光、展薄、冷却等重要环节的要求。②密封性良好。这是稳定生产的主要保证。如果锡槽各处漏气或进风，会使保护气体纯度的提高变得毫无意义，且使保护气体的用量难以控制，锡槽的热工制度也无法建立。除增加锡耗、气耗外，浮法玻璃将产生光畸变点、麻点、雾点、黏锡，在进行钢化处理后产生彩虹等缺陷。③温度可调性好。主要指锡槽内纵向和横向温度的高低能够灵活调节。因为玻璃带在锡槽中的形状和尺寸的控制与温度密切相关，锡槽本身又为散热设备，要保证工艺制度稳定就要求各处温度升降自如均衡。④要能控制锡槽内锡液的对流和气体的对流，减少玻璃带摆动和偏斜以提高质量。对流的根源之一是区域性的温差。所以除恰当应用调温手段之外，还可以在槽底后端安装锡液挡坎，锡槽空间也应设有气体分隔设备等。⑤便于操作，使用周期长。

3. 锡槽的日常操作

（1）引头子。浮法玻璃的引头子简单方便，不需要引头子的“拍子”。引头子前，将流液道的玻璃温度升高到 1150℃以上，略比正常时的玻璃温度高一些，然后提起调节闸板，玻璃液便顺畅地流入锡液面上，逐渐摊开，并向前延伸。当玻璃液在离锡槽首端 1.5m 时，逐步打开相应于玻璃带位置的锡槽两侧操作孔门，以专用工具轻轻地拨动漂浮在锡液面上的玻璃带，使之缓慢地向锡槽末端移动。当玻璃带延伸到锡槽末端时，通过最后一对操作孔，用扁铲将玻璃带轻轻托起并向前移动，越过锡槽末端沿口，将其搭在过渡辊台第一根辊子上，由于辊子不停地转动，玻璃带便连续地进入退火窑。

（2）砸头子。首先放下事故闸板，随即提起调节闸板，当玻璃液不再流到锡槽时，玻璃带的头子即被铲断，并拉出锡槽。同时应把拉边机、冷却水管和挡边轮等设施从锡槽内



撤出。为了不使锡槽内温度制度受到破坏，应开启电加热，以维持正常的操作温度制度。

（3）换流槽。第一步，将流槽（唇砖）及其相关的砖材，如盖板砖等拆除；第二步，做好锡槽首端部分的密封降温处理；第三步，将事先经过预热的流槽砖安装就位。流槽中心线与锡槽中心线重合，流槽深入锡槽的距离和离锡液面的高度，应符合要求。

（4）换闸板。在生产过程中，如果调节闸板断裂，应立即将安全闸板放下；同时将断裂的闸板提起，并移向侧方，待换上新闸板后，要求在该闸板位置上预热才可正常使用。

（5）加锡。尽管锡槽内有还原性气体保护，但锡液还是不断地被氧化消耗，因此要进行补充。加锡前要对锡液深度进行测定，然后计算加锡量。固态锡转变为液态锡时，体积约增大2.7%。加锡一般通过锡槽高温区操作孔投放，也可用锡叉送入。锡锭每次加入量不宜太多，否则会使锡液温度大幅度下降，最好使温降控制在40℃以内。

（6）清锡渣。锡槽内的锡液被锡槽内的氧气以各种形式所氧化，产生二氧化锡，又称锡渣。二氧化锡呈白色、淡黄色和浅灰色，通常积聚在低温区的锡液面上。由于锡渣具有一定硬度，如不及时清除，会擦伤玻璃带的下表面。

（7）锡的存放。锡有α、β、γ共3种变体，它以环境温度为转移。γ变体存在于161～232℃范围内，β变体在18～161℃范围内是稳定的，当温度下降到18℃以下，特别是在-50～-20℃范围内，β变体明显转变为灰色粉末α变体，称为锡疫。为避免锡疫的发生，在冬天，锡锭应存放在温度高于12℃的库房内。

4. 锡槽的生产指标及注意事项

1）锡槽的生产指标

（1）锡槽利用率。锡槽利用率是指锡槽实际拉引玻璃液量与理论拉引玻璃液量之比。利用率高则说明有效生产时间长，事故少。锡槽利用率一般达到99%以上。

（2）一级品率。浮法玻璃生产的每一道工序，都有可能给产品带来缺陷，由于锡槽成形不良造成的弊端主要有平整度差、开口气泡、黏锡、钢化彩虹、光畸变点以及厚薄公差大等。如果出现上述问题，应及时采取相应措施，以提高产品的一级品率。

（3）锡耗。锡液的消耗，除与保护气体量和纯度有关外，还与锡槽的密闭性、玻璃带对锡液的覆盖面等操作管理因素有联系。锡耗低，不仅可以节省生产开资而且能够提高玻璃质量。

（4）电耗。生产单位玻璃量的电耗，虽然和玻璃厚度有直接关系，但与锡槽内冷却措施是否得当、加热方式是否合理、产品事故等情况紧密相关。因此，在一定意义上讲，电耗的大小也反映出锡槽操作水平的高低。

以上4项指标中，第一项是对锡槽成形玻璃数量的要求，第二项是对锡槽成形玻璃质量的要求，第三项既是对玻璃质量又是对日常运行费用的要求，第四项偏重于对经常性生产开支的要求。这4项相互联系，不可分割。

2）锡槽操作的注意事项

（1）稳定性。稳定性是指锡槽工艺参数的稳定，它是浮法玻璃成形的基础，包括玻璃液流量和拉引量的稳定，锡槽温度制度的稳定，槽内气氛、压力的稳定，拉边机工艺参数的稳定等。

（2）对称性。玻璃带在锡槽中的位置、形状和温度分布，应尽可能保持对称，以利于稳定生产。

（3）密闭性。加强锡槽的密闭性，对提高产品质量极为重要。

稳定性、对称性和密闭性是对锡槽操作的基本要求，也是锡槽操作的核心。

4.3.4 玻璃退火

在玻璃生产中，原料是基础，熔化是保证，成形是关键，退火是效益。退火的目的是消除玻璃带中的残余应力和光学不均匀性，稳定玻璃内部的结构，保证玻璃制品的机械强度、热稳定性、光学均匀性以及其他各种性质。作为浮法玻璃生产线的三大热工设备之一，退火窑起着承上启下的作用，如果运行和调整不好，会导致玻璃在退火窑内炸裂，直接影响玻璃的产量和质量，严重时还可能引起停产，因此退火设备对玻璃的生产是至关重要的。

玻璃的退火可以分成两个主要过程：一是内应力的减弱和消失；二是防止内应力的重新产生。玻璃中内应力的消除是以松弛理论为基础的，所谓内应力松弛，是指材料在分子热运动的作用下内应力消散的过程，内应力松弛的速度在很大程度上决定于玻璃所处的温度。

1. 玻璃的退火工艺

（1）玻璃的退火温度取决于玻璃的化学成分及玻璃制品的厚度。对于大多数钠钙硅玻璃，其最高退火温度在500～600℃之间。根据经验，对于压延玻璃、平拉玻璃、垂直引上及浮法玻璃的最高退火温度大约为540～570℃。

（2）玻璃在退火窑中按退火工艺分为加热均热预冷区（即预退火区）、重要冷却区（即退火区）、冷却区（即后退火区）及急速冷却区。①加热均热退火区。在正常生产情况下，玻璃带从锡槽拉引出来经过过渡辊台，进入退火窑的温度一般为（590±10）℃。此温度高于玻璃的退火温度，可以不加热。但是，玻璃带从锡槽出来通过过渡辊台时，玻璃带的上下表面和带中与带边往往存在温度差，有时还比较大。为使玻璃带进入退火区创造良好的温度场条件，提高玻璃的退火质量，必须适当加热，尤其是边部。同时使玻璃带通过此区，预先逐步均匀地冷却到玻璃的最高退火温度。②重要冷却区。所谓重要冷却区是指在退火过程中最关键的区域，因为经退火后的玻璃中永久应力的大小及分布状况取决于玻璃在此区的冷却速度和温度分布情况，因此，只有准确确定其冷却速度，精心地进行退火，才能保证玻璃的退火质量。③冷却区。玻璃退火区域以下，可以以较快的速度进行，但冷却速度也不能太快。玻璃在低于退火下限温度时进行冷却所产生的内应力为暂时应力，暂时应力沿板厚度方向的分布与永久应力相反，其最大的张应力在板的表面。因此冷却速度过快会引起暂时应力过大而使玻璃破裂。一般暂时应力不得大于玻璃破坏强度的1/4。④热风循环强制对流冷却区。玻璃带在退火窑中的退火过程是有控制的冷却过程，它是以对流和辐射的方式，把自身的热量传递给其周围介质和壳体，而使玻璃自身逐步冷却下来。⑤室温风强制对流冷却区。玻璃带经过热风直接冷却，使玻璃表面温度降到230℃以下。为了使玻璃在此区能以比前区大10%或相同的速度进行冷却，必须进一步加大玻璃带与介质的温度差，使玻璃的热量能散发出去。因此，可以采用室温空气进行直接喷吹强制对流冷却。在此区的后半部，由于玻璃表面和室温空气的温度差大大减小，单位时间的散热量也随之降低，这就意味着玻璃实际冷却速度也不可能太快。根据实践和理论计算，玻璃带在此区后半部的冷却速度，大约只能达到前半部的1/2～2/3。

2. 玻璃在退火中出现的问题及处理方法

1）玻璃带上下表面不对称冷却

玻璃带上下表面冷却速度不相同，则会由于沿厚度温度分布不对称而引起玻璃板厚度





方向应力分布不对称。

（1）玻璃板在退火窑区域中，如果下表面冷却得快，使沿厚度温度分布不对称，则当玻璃冷却到室温均衡时，会引起应力分布不对称，压应力会向冷得快的那一面偏移。由于玻璃中应力分布不均衡，玻璃则力图改变这种应力的不均衡状态而引起变形。由于下表面压应力大于上表面，玻璃带向上弯曲，使下表面受拉张，下表面受压缩，因此，玻璃中原来的应力抵消一部分，而使应力分布或多或少趋于平衡。若玻璃板的上表面比下表面冷却得快，则压应力大的一边在上表面，板向下弯曲。当玻璃冷却到室温切裁后发现玻璃板有弯曲现象，说明玻璃在退火区冷却时，上下表面冷却不一致，严重时会发生炸裂。

（2）玻璃在退火区域温度以下，如果上下表面退火温度不一致，则会产生暂时应力分布不均衡，因为这时最大张应力在板的表面，而且向冷却得快的一面偏移。如果产生的暂时应力过大，由于表面是张应力，就会引起玻璃带纵向炸裂。这种情况在我国压延玻璃和浮法玻璃退火窑中经常发生，对生产影响非常大。因此要非常注意玻璃带在退火区域以下的不对称冷却问题。

不管是在退火区域中，由于上下表面不对称冷却使玻璃产生永久应力的不平衡分布，还是在退火区域以下，由于上下表面不对称冷却使玻璃产生永久应力的不平衡分布，都是不符合退火要求的。这两种应力在厚度方向偏移超过一定限度，都会引起炸裂，尤其是在退火区以下。

2）玻璃带横向温度不均匀

玻璃带在退火窑的退火过程中，横向温度不均匀有以下几种情况：温度对称于中心线分布，但边部比中部冷或边部比中部热。玻璃在冷却过程中，只要有温度差存在就会产生温度应力。玻璃带宽度方向有温差存在，同样也会产生永久内应力或暂时内应力。

（1）当玻璃带边部比中部冷时，永久应力为压应力在外部，张应力在中部；暂时应力为张应力在外部，压应力在中部。

（2）当玻璃板边部比中部热时，则板面方向的应力分布为：永久应力压应力在中部，张应力在边部；暂时应力压应力在边部，而张应力在边部。

上面两种情况所产生的应力，可以用偏光仪放在退火窑末端位置，沿玻璃带宽度方向移动来测量，但测量结果往往不够准确，需要进行校正。玻璃的抗压强度比抗张强度大 10 倍左右，所以，玻璃板通常首先在承受张应力的板面发生破裂，然后裂纹可能继续向压应力区发展。因此，第一种情况的暂时应力对玻璃破坏性最强，只要产生的张应力等于或稍大于玻璃的抗张强度，在没有任何外力作用下，玻璃将自行破裂。可以根据破裂时的裂纹来判断玻璃板面的应力分布情况。如果玻璃板面只有单条横向裂纹，则表示应力基本平衡，玻璃板边部有轻微的压应力，不需要进行调整。如果板面裂纹成 Y 字形，则表示玻璃一边处在过高的压应力之下，这是由于在退火区域中，玻璃带一侧的边部冷却太快所造成的。如果板面的裂纹呈 X 形，则表示玻璃带在退火区域中两边冷却太快，而使两边产生过大的压应力。

3）玻璃板横向温度不对称分布

玻璃板面两边冷却速度不相同，引起一边温度高一边温度低，使板面应力分布也不对称。应力存在使材料发生变形。由于材料的变形而消除一部分应力，材料最后达到应力和变形平衡。由于应力不对称于板的中心线分布，左边处于高压应力下，而右边处于张应力下，玻璃板必然发生变形，玻璃带总是向热的一边偏移。这时，玻璃板面的理论应力值是不能测量的，因为一部分应力由于变形而消除了。玻璃带离开退火区域，可以以比较快的速度进行冷却，因为玻璃不会再产生永久应力了。但此时如果冷却速度过快，或横向温差

太大，则会产生过大的暂时应力或应力分布不平衡而使玻璃在退火窑中破裂，这是在实际生产中经常发生的。太阳能光伏玻璃生产流程图如图 4.1 所示。

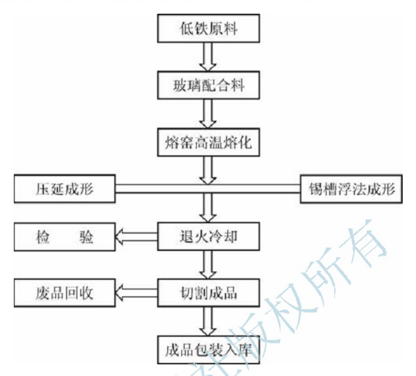


图 4.1　太阳能光伏玻璃生产流程图

4.4　光伏玻璃减反膜

硅体太阳电池表面对入射太阳光的反射损失高达 30% 以上。为了减少这种反射损失，提高转换效率，可以在玻璃上制备减反膜。最简单的增透膜是单层膜，它是镀在光学零件光学表面上的一层折射率较低的薄膜。如果相邻两束光的光程差恰好为膜层的光学厚度，是某一波长的 1/4，叠加的结果使光学表面对该波长的反射光减少。适当选择膜层的折射率，光学表面的反射光可以完全消除。

多孔 SiO_2 薄膜因其具有高的透光率和高的热阻而成为理想的太阳能器件的优质材料。在很多种制备方法中，溶胶–凝胶法（Sol – Gel 法）以其独特的优势成为薄膜制备中的热点。溶胶，又称胶体溶液，指在液体中分散了 1～100nm 粒子基本单元，且在分散体系中保持固体物质不沉淀的体系。也就是说，溶胶是指微小的固体颗粒悬浮分散在液相中，并且不停地进行布朗运动的体系。凝胶，是溶胶失去流动性后，固体粒子呈连续的网络体，它是指胶体颗粒或高聚物分子相互交连，空间网络状结构不断发展，最终使得溶胶液逐步失去流动性，在网状结构的孔隙中充满液体的非流动、半固态的分散体系，它是由亚微米孔和聚合链相互连接的坚实的网络。凝胶结构可分为 4 种：①有序的层状结构；②完全无序的共价聚合网络；③由无序控制，通过聚合形成的聚合物网络；④粒子的无序结构。

凝胶与溶胶是两种互相联系的状态。①溶胶向凝胶的转变过程主要是溶胶粒子聚集成键的聚合过程。②在振摇、超声波或其他能产生内应力的特定作用下，凝胶能转化为溶胶。③凝胶和溶胶也可共存，组成更为复杂的胶态体系。④溶胶变为凝胶，关键是克服胶粒间的势垒作用。增加胶粒的电荷量，利用位阻效应和溶剂化效应等，都可以使溶胶更稳定，凝胶更困难；反之，则更容易形成凝胶。



溶胶-凝胶技术是溶胶的凝胶化过程，即液体介质中的基本单元粒子发展为三维网络结构——凝胶的过程。利用液体化学试剂(或将粉末溶于溶剂)为原料(高化学活性的含材料成分的化合物前驱体)，在液相下将这些原料均匀混合，经过一系列水解、缩合(缩聚)的化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶液体系，溶胶经过陈化，胶粒间缓慢聚合，形成以前驱体为骨架的三维聚合物或者是颗粒空间网络，网络中充满失去流动性的溶剂，形成凝胶，凝胶再经过干燥，脱去溶剂而成为一种多孔空间结构的干凝胶，最后，经过烧结固化制备所需材料。

溶胶凝-胶法生产 SiO_2 薄膜技术具体就是以硅醇盐或硅卤化物为原料，以醇或酮作为溶剂，加入酸或碱作为催化剂，通过硅醇盐或硅卤化物的水解、缩聚过程形成溶胶。以此为涂料，生产太阳电池减反膜，然后固化干燥而成。

4.4.1 生产过程中需要控制的要素

1. 水量控制

生产溶胶有两种方法：聚合法和颗粒法。两者间的差别是加水量的多少。所谓聚合溶胶，是在控制水解的条件下使水解产物及部分未水解的醇盐分子之间继续聚合而形成的，因此加水量很少；而粒子溶胶则是在加入大量水，使醇盐充分水解的条件下形成的。

在溶胶—凝胶生产过程中，醇盐前驱体一般为正硅酸乙酯(TEOS)，它与水反应生成溶胶。涂敷于玻璃上的溶胶应具有一定分子量且透明无沉淀，若水解条件控制不当，一旦形成凝胶就无法正常生产；加水量过大，水解剧烈，会产生如氢氧化物等沉淀，也无法涂敷。只有水解程度一定，大部分形成线性分子链，少部分为小分子的溶胶才能进行正常的生产，在经过固化热处理后可以获得均匀、完整的薄膜。溶胶—凝胶过程包含水解和聚合两个反应，加水量将对所制备溶胶的黏度和胶凝时间产生影响。加水量少，黏度增加，胶凝时间缩短；加水量大，由于水冲淡了缩合物的浓度，黏度下降，胶凝时间延长。而加水量的多少，对水解和缩聚过程有至关重要的影响。

2. 溶剂的控制

正硅酸乙酯与水的互溶性较差，必须采用溶剂，溶剂一般为挥发性的醇类和酮类，占溶胶重量的相当大一部分，溶剂的挥发并不是单纯的挥发过程，随着挥发，聚合物浓度逐渐增大，聚合物分子间距缩短，分子可反应基团(如 -SiOH)进一步缩聚，从而形成薄膜网络结构。因此，挥发过程不仅包括溶胶中已有 SiO_2 成分的沉积，也伴随新的 SiO_2 结构的生成，这对最终膜层的折射率有着不容忽视的影响，而溶剂种类是影响挥发过程的重要因素之一。

主要醇类和酮类包括甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇乙醚、异丁酮、丙酮等。目前最常用的溶剂是乙醇，最常见的方法是正硅酸乙酯与水反应，用酸或者碱催化(盐酸、氨水等)溶胶制备。溶剂配比以及催化的方式都是胶体形成的重要因素。溶剂可以使用一种或多种的混合，如果采用单一溶剂，那么单一溶剂在特定温度挥发过快，容易在干燥过程中导致薄膜开裂；如果采用多挥发点混合溶剂，那么在干燥过程中，在不同的温度相应挥发点的溶剂挥发，比采用单一溶剂在同一温度挥发的表面张力相对减少，使薄膜在干燥过程中不易开裂，所以采用多挥发点混合溶剂的方式比采用单一溶剂的方式效果好。另外，选用多挥发点混合溶剂，应力和毛细管力也相对分散，薄膜在挥发过程中不容易发生孔的塌陷，孔隙率得以保障。因此，应选用多挥发点混合溶剂。

3. 酸碱度的控制

为了加快反应速度，应适当提高体系的温度或加入催化剂。无论是酸性催化剂还是碱性催化剂，经过长时间的老化，都逐渐形成溶胶。酸催化得到的溶胶的黏度比碱催化得到的溶胶黏度大，因为酸催化时，TEOS 水解是由 H_3O^+ 的亲电机理引起的，水解速度快。随着水解的进行，醇盐水解活性分子随烷氧基数量减少而下降，因而很难完全水解，倾向于产生偶尔会交叉耦合的线性链接，在凝胶化的过程中产生长的分子链，酸催化使用酸的量越大，溶胶的黏度越高，因为酸量增多，水解速度加快，不断产生新的 SiO_2胶粒。

碱性条件下 TEOS 的水解过程是一种 OH^- 亲核取代反应，碱催化剂加入的碱量越大，黏度越小，这是因为氨水浓度过大，缩聚速率大大超过水解速率，容易完全水解，产生大量的 SiO_2胶粒，并且在水解速度很小的情况下，无法产生新的胶粒，SiO_2胶粒越长越大，形成大的颗粒变成沉淀，无法与其他胶粒形成链状。所以，碱催化的溶胶时间比酸催化的溶胶时间短，稳定性也比酸催化的好。但是，氨水浓度过大，无法进行甩膜，导致最终得到的薄膜表面紧致。因此，必须加入适量的碱，使水解缩聚速度适中，得到的溶胶稳定，适合甩膜。

还有一种先酸后碱的催化方法，先加入盐酸进行催化，隔一段时间待水解进行得比较完全的时候加入一定量的碱中和 pH，增加缩聚速度。据相关文献，这样的催化方式能够得到孔隙率、膜厚等都符合要求的薄膜，但是因为酸碱催化法中间变量太多，如反应温度、水解时间、酸碱量、缩聚时间控制等，因此，一般选用碱催化的方法。无论是酸催化还是碱催化，经过长时间的老化，都逐渐形成溶胶。碱催化的样品，稳定的时间比较长，在离凝胶化还有段时间，便于保存。酸催化的样品在溶胶形成以后，黏度还有继续上升的趋势，溶胶还在继续活动，变化大，不适合保存。

4. 有机添加剂的作用

添加剂有控制水解速度的乙酰丙酮，对溶胶起分散作用的聚乙烯醇(PVA)，以及防止凝胶开裂的乙二酸草酸、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧杂环乙烷等。控制干燥化学添加剂(DCCA)是一类具有低蒸气压的有机液体，可以减少干燥过程中凝胶破裂，常用的 DCCA 有甲酰胺、乙酰胺、N—N 二甲基甲酰胺、N—N 二甲基乙酰胺、丙三醇、乙二醇、聚乙二醇、草酸等，可以抑制凝胶颗粒生长，使凝胶网络的质点和网络间隙大小均匀，还可以增加凝胶骨架的强度，使之能够更好地抵抗毛细管力的作用，从而避免干燥过程中由于应力不均匀而引起的收缩和开裂。另外，可以提高缩聚反应速度，同时提高了溶胶颗粒在凝胶前的枝化度和交联度，有利于部分水解的中间产物的交叉缩合，从而使大部分烷氧基被包容在硅氧聚合物的网络状结构之中，改变了所生成的凝胶的结构，改变了凝胶在干燥过程中小分子的挥发过程，使其强度升高，抗压能力增强。这样有助于生成交联度或分支度高，但密实度却较低的二氧化硅骨架，孔径分布范围较窄，降低了施加在凝胶体上的毛细管力，从而提高二氧化硅薄膜的强度。

以 NH_3H_2O 为催化剂，用 TEOS 溶胶工艺制备纳米多孔 SiO_2 薄膜，添加 PVA(聚乙烯醇)和丙三醇两种化学添加剂，可以得到很好的效果。强碱催化使 SiO_2胶粒溶解度增大并增大了体系的离子强度；丙三醇的加入与水解中间体结合，有效抑制了 SiO_2溶胶胶粒的长大；PVA 对 SiO_2胶粒有强的吸附作用，使胶粒聚联成大的网络结构，增加了成膜性能。PVA 易与过多的 SiO_2溶胶吸附而发生絮凝，而丙三醇可以抑制该絮凝现象。另外，SiO_2溶



液中加入丙三醇和 PVA 可增加 SiO_2 薄膜的塑性形变和蠕动，在热处理过程中消除薄膜热应力，并且伴随热处理温度的升高，丙三醇和 PVA 向表面富集，也会抑制薄膜的开裂。

5. 涂布薄膜的控制

配制了均一、稳定的溶胶之后，还需要将溶胶涂布在玻璃基片上形成薄膜，这一过程要严格控制涂布速度，另外要严格控制外界条件，如温度、湿度和通风等。这一过程要有另外的房间，严格控制环境条件。

6. 固化处理

涂布薄膜后，凝胶的性质并没有完全被固定下来。随着时间的延续，凝胶的性质仍在继续变化，表现形式之一就是离浆，也叫脱水收缩。离浆就是水凝胶在基本上不改变外形的情况下分离出来。其中包含一部分液体，此液体是大分子稀溶液或稀的溶胶。水凝胶产生离浆作用的原因是由于溶胶在形成具有网状结构的凝胶后，粒子之间的距离还不是最小的，粒子之间仍继续相互作用，使粒子进一步靠近和更完全地定向，从而使凝胶的骨架收缩，于是一部分液体被从粒子间挤压出来。

SiO_2凝胶在室温下陈化干燥的过程中，凝胶表层会渗出一层无色透明的液体，体积发生较大程度的收缩，同时硬度增加。这是因为水解而制得的凝胶，比表面积大，处于较高能级，具有自发排液能力，同时乙醇比水易挥发，可以优先扩散至凝胶表面，所以在凝胶中将形成富水区。又因为固液界面能小于固气界面能，按能量最小原理，乙醇的挥发和水的富集必然导效以下结果：①凝胶表面比内部收缩快，以减少界面能；②凝胶内部的液体自发扩散至表面，使气固界面重新被液固界面所代替，并使该液体尽可能占有更大的面积。因此，凝胶的干燥过程由几个互相独立的过程组成，即凝胶内部液体扩散至表面、凝胶表面液体的蒸发、固体的黏度变形(固相结构的不断调整，黏度的增大)。而凝胶的干燥力主要来自 3 个方面：凝胶表面气固界面能的减少，凝胶内部液固界面能的减少和二次分布力(凝胶内部由于界面能差别引起液体通过扩散流动到表面的力)。这些力的作用将导致干凝胶分子链发育成熟，网络结构进一步归整，使凝胶内部尚未发生反应的 OH 和 OR 基团之间的接触机会增大，引起更深层的聚合。由于凝胶孔洞中的液体在气液相交界面上的表面张力会使凝胶体纳米孔隙产生强烈的毛细管收缩作用，强大的毛细作用力导致凝胶体的纳米量级的孔隙趋向于消失，因此在室温或加热条件下让溶剂自然挥发，会使凝胶的体积逐步收缩、开裂，纳米孔结构被破坏，密度迅速增大，最后碎成许多小块，而不能得到性能良好的多孔气凝胶减反膜。

要去除这些液态物质而不破坏纳米结构就要选用合适的固化工艺。目前除去湿凝胶中溶剂的方法大体上可以分为两类：超临界干燥法和非超临界干燥法。超临界干燥法是目前比较成熟的干燥技术，其基本原理是：在超临界状态下，气液界面消失，表面张力不复存在，超临界流体从凝胶排出的过程中，不会导致其网络骨架的收缩及结构的坍塌，因而最后可以得到保持凝胶原有结构的气凝胶。

由于收缩和碎裂很可能是毛细管压力的结果，因此在高于液体的临界温度和临界气压下去除孔隙液体就可以避免这种情况。在这一临界点，液体和气相没有区别，没有液气界面，因而没有毛细管压力，这种干燥过程就称为超临界干燥，它分为高温超临界干燥和低温超临界干燥两种工艺。高温超临界干燥工艺需首先将湿凝胶和足够数量的溶剂(如甲醇或乙醇)进行交换，温度和气压都调至高于相应溶剂的临界点，所得气凝胶的表面主要包

含 OR 基团。低温超临界干燥工艺干燥前湿胶中的溶剂用一种临界点接近于环境温度的液体替换，低温超临界干燥的优点是可以在低温和中等压力下进行，由于超临界干燥需要用到高压釜，具有危险性，因此，近年来研究者正积极探索各种非超临界干燥工艺。其中一个有效的方法就是添加干燥控制化学添加剂，用来调节溶胶体系中醇盐的水解反应和缩聚反应的相对速度，使不完全水解的产物更容易发生缩合作用，因此，形成的凝胶中尺寸分布更加集中，干燥应力降低，增大它们与基质的链接程度，又可以在以后的热处理中完全地分解，不至于对基质造成污染。

通常采用固化处理方法，主要是把薄膜放置在高温环境中，按照一定的升温速率从室温开始升温，升温到一定的温度之后保持一定的时间促进薄膜的固化。每层匀胶好的薄膜都进行热处理，最后形成的薄膜即为晶化薄膜。采用常规热处理方法需要注意的是，在有机溶剂挥发阶段升温速率不能过快，否则薄膜容易因为溶剂挥发过快而开裂。不同条件下减反膜的表面形貌如图 4.2 所示。

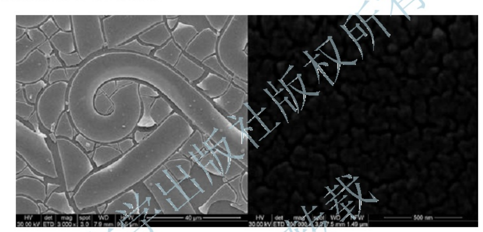


图 4.2　不同条件下减反膜的表面形貌

固化过程是水分的蒸发、涂膜的收缩、胶凝过程中有机溶剂的挥发的过程。热处理过程中含碳物质的烧去以及气孔的封闭与气体的排出等都会在薄膜中产生相当的应力，当这些应力在薄膜的局部区域超过凝胶或薄膜骨架本身的强度时，薄膜就会被破坏。随着液相不断蒸发，凝胶在毛细管作用下收缩，其坚硬程度增大，固态网络变得结实，凝胶强度增加到毛细管作用不能使其收缩时，表面液相弯曲面向凝胶内部推进，孔越大，液面弯曲半径越大，蒸气压越大，蒸发加快。如果大孔与一些小孔连通着，由于小孔在毛细管作用下，使大孔中液体被吸入小孔里面以补充蒸发的液体，这样大孔中的液面进一步移进凝胶体内，以致大孔干燥加快。当大孔干燥完成而其周围的小孔仍充满液相时，表面张力作用使得小孔周围发生收缩，这样常常使大孔底部产生应力集中，当应力集中足够大时，微裂纹扩展，因此含有不同孔径的凝胶干燥时容易开裂。

4.4.2　溶胶-凝胶法的优缺点

与其他方法相比，溶胶-凝胶法存在以下潜在的优势。

（1）操作温度远低于传统的玻璃熔融温度，节约能源；由于使用的原料在低温下混合，能够达到高度的均匀性。

（2）便于准确控制掺杂量，溶胶-凝胶反应过程易于控制，可以实现对过程完全而精准的控制，可以调控凝胶的微观结构。影响溶胶-凝胶材料结构的因素很多，包括前驱体、



溶剂、水量、反应条件、材料掺杂、后处理条件等，通过对这些因素的调节，可以得到一定微观结构和不同性质的凝胶。

（3）生产工艺简单，设备价格低廉。与通常的熔融法或化学气相沉积法相比，溶胶—凝胶法煅烧成形温度较低，并且材料的强度韧性较好，不需要任何真空设备和太高的温度，造价低廉，具有很好的市场前景，适合工业生产。

但是，溶胶—凝胶法制备技术仍有诸多不足之处：①所用原料多为有机化合物，成本较高；②生产要素多，生产过程中的控制精度要求高，如 pH、反应物浓度比、温度、有机物杂质等；③工艺过程时间较长，有的处理过程时间长达 1～2 个月；④所得到的半成品制品容易产生开裂，这是由于凝胶中液体量大，干燥时产生收缩所引起的。

4.5　玻璃的钢化

因为太阳电池经常放置在室外环境中，需要强的抗冲击、防碎裂性能，因此，太阳电池的封装玻璃就需要钢化以提高抗冲击、防碎裂性能，钢化后称为钢化玻璃。钢化玻璃是一种预应力玻璃，它是用物理或化学的方法，在玻璃表面上形成一个应力层。玻璃本身具有较高的抗压强度，不会造成破坏，当玻璃受到外力作用时，这个应力层可将部分压力层抵消，避免玻璃的破碎，虽然钢化玻璃内部处于较大的拉应力状态，但玻璃内部无缺陷存在，不会造成破坏，从而达到提高玻璃强度的目的。众所周知，材料表面的微裂纹是导致材料破裂的主要原因。由于微裂纹在张力的作用下会逐渐扩展，最后沿裂纹开裂。而玻璃钢化后，由于表面存在着较大的压应力，可使玻璃表面的微裂纹在挤压作用下变得更加细微，甚至愈合。

4.5.1　玻璃中的应力

物质内部单位截面上的相互作用力称为内应力。玻璃的内应力根据产生原因的不同可分为 3 类：因温度差产生的应力称为热应力；因组成不一致而产生的应力称为结构应力；因外力作用而产生的应力称为机械应力。

1. 玻璃中的热应力

玻璃中的热应力根据其存在特点，可分为暂时应力和永久应力。

1）暂时应力

温度低于应变点而处于弹性变形温度范围内的玻璃，在加热或冷却的过程中，即使加热和冷却的速度不是很大，玻璃的内层和外层也会存在一定的温度梯度，从而产生一定的热应力。这种热应力随着温度差的存在而存在，随着温度差的消失而消失，所以称为暂时应力。

2）永久应力

当玻璃在常温下，外层温度均衡后，在玻璃中仍然存在着热应力，这种应力称为永久应力或残余应力。玻璃内永久应力的产生是在应变范围内应力松弛的结果。应力松弛的程度取决于在此温度范围内的冷却速度、玻璃的黏度、热膨胀系数及制品的厚度。

2. 玻璃内应力的测定方法

玻璃中的应力常用偏振光通过玻璃所产生的双折射来表示，这种方法便于观察和测量应力。无应力的玻璃为均质体，具有各向同性的性质。光通过这样的玻璃，其各方向上的速度相

同，折射率亦相同，不产生双折射现象。当玻璃中存在应力时，由于受力部位的密度发生变化，玻璃成为光学上的各向异体，偏振光进入有应力的玻璃时，就分为两个振动平面相互垂直的偏光，即双折射现象。它们在玻璃中的传播速度也不同，这样就产生了光程差。因此，光程差是由双折射引起的。双折射的程度与玻璃中所存在应力的大小成正比，即玻璃中应力与光程差成正比。利用这种物理光学原理可以对玻璃内应力进行测量，具体测定方法如下。

1）偏光仪观察法

偏光仪是由起偏镜和检偏镜构成的，光源的白光以布儒斯特角(57℃)通过毛玻璃入射到起偏镜，有其产生的平面偏振光经灵敏色片到达检偏镜。检偏镜的偏振面与起偏镜的偏振面正交。灵敏色片的双折射光程差为565nm，视场为紫色。如果玻璃中存在有应力，当玻璃被引入偏振场中时，视场颜色即发生变化，出现干涉色。根据玻璃中干涉色的分布和性质，可以粗略估计出应力的大小和部位，观察转动的玻璃，局部有强烈颜色变换时，可推断它存在较大且不均匀的应力，颜色变换最多的地方应力最大。灵敏色片光程差与玻璃应力产生的光程差相加或相减，可使玻璃中存在的很小应力也能被明显地观察出来。

2）干涉色法

干涉色法可以进行定量测定。将被测玻璃试样放入偏光仪的正交偏光下，使玻璃与水平面成45°角，这时确定视场中所呈现的颜色，然后向左右两方向转动玻璃，根据两个方向上的最大颜色变化按表4-2查出其对应的光程差。如仪器中装有灵敏色片，必须考虑到灵敏色片固有的光程差。一般引起视场呈紫色的灵敏色片，其光程差为565nm。转动玻璃时视场颜色变化为玻璃与灵敏色片的总光程差。

表4-2　正交偏光下视场颜色与光程差的关系

颜　　色	总光程差(压应力下)/nm	颜　　色	总光程差(张应力下)/nm
铁灰	50	蓝	640
灰白	200	绿	740
黄	300	黄绿	840
橙	422	橙	945
红	530	红	1030
紫	565(无应力)	紫	1100
—	—	蓝绿	1200
—	—	绿	1300
—	—	黄	1400
—	—	橙	1500

3）补偿器测试法

在正交偏光下用补偿器来补偿玻璃内应力所引入的相位差。仪器的检偏器由尼克尔棱镜、旋转度盘和补偿器组成。

4.5.2　玻璃钢化方法

玻璃的钢化有两种方法，一种是物理法，又称热钢化法或称淬火法。它是将普通平板玻璃在加热炉中加热到接近玻璃的软化温度(其黏度值高于10^8Pa·s^{-1})，通过自身的形变消除内部应力，然后将玻璃移出加热炉，再用多头喷嘴将高压冷空气吹向玻璃的两面，使其迅速且均匀地冷却至室温，即可得到钢化玻璃。这种玻璃处于内部受拉而外部受压的应



力状态，一旦局部发生受损，便会发生热力释放而被破碎成无数小块。另一种是化学钢化法。它是通过离子交换，改变玻璃表面成分，在玻璃表面形成预压应力层，阻止表面裂纹受力扩展，达到提高玻璃弯曲强度的目的。

钢化玻璃生产线包括上片段、加热段、成形段、冷却段、取片段工序。清洗磨边后的玻璃送入钢化机组上片段，上片段辊道将玻璃送入加热炉。在玻璃进片期间，编码器会对进入的玻璃的总长度进行准确地测量记录。加热炉为上下断开式，加热方式为上下分区加热，保证了加热炉内温度的均匀性及玻璃钢化的平整度。加热过程中，主传动电机拖动陶瓷辊做往复运动，使玻璃得到均匀加热。冷却段由传输辊道、上部风栅、下部风栅、风栅开合机构、风管等构成。加热好的玻璃通过传输辊道被送到冷却段进行吹风冷却。取片段结构与上片段基本相同。当玻璃冷却完成后，被自动送到下片段。钢化好的玻璃由人工或设备从取片段卸下，包装入库。

4.5.3 钢化玻璃的特点

在钢化的过程中，对产品质量影响最大的是如何使玻璃形成较大而均匀的内应力，而对产量影响最大的则是如何防止炸裂和变形。玻璃的加热和冷却条件影响着玻璃的钢化性能。当玻璃均匀加热到钢化温度后骤然冷却时，由于内外层降温速度的不同，表层急剧冷却收缩，而内层降温收缩迟缓，结果内层因被压缩受压应力，表层受张应力。随着玻璃的继续冷却，表层已经硬化停止收缩，而内层仍在降温收缩，直至达到室温。这样表层因受内层的压缩形成压应力，内层则形成张应力，并被永久地保留在钢化玻璃中。由于玻璃是抗压强抗拉弱的脆性材料，当超过抗张强度时玻璃即破碎，所以内应力的大小及其分布形式是影响玻璃强度及炸裂的主要原因。另一种情况是玻璃在可塑状态下冷却时，不论是加热不均还是冷却不均，只要在同一块玻璃上有温差，就会有不同的收缩量。再降至室温时，温度越高的地方降温越多，收缩量越大，玻璃也就越短。相反温度越低的地方降温少，收缩量也小，玻璃也就长。一块玻璃如各处长短不一则势必发生板面翘曲。这样就不难理解玻璃为什么会变形了。

由于钢化玻璃内部的应力分布已处于均匀的状态，当进行切割、钻孔等再加工时，会因应力平衡被破坏而引起破碎，所以一般不允许进行再加工。但是，轻微的加工，例如，对划伤、彩虹等缺陷进行抛光时，对产品性能并没有太大影响。

钢化玻璃在热处理完成后及使用过程中，在有无直接外力的作用下会发生自行爆炸的现象。据国外统计，自爆率一般为2%左右。解决自爆的对策有控制钢化应力、均质处理等。其中，对玻璃进行均质处理是最有效且根本的办法。均质处理的有效性取决于均质炉的性能及均质工艺，必须重视炉内玻璃的放置方式、均质温度制度、炉内气流走向以及对均质自爆机理的影响因素等。

钢化玻璃的突出特点是强度高，其抗压强度可达125MPa以上，比优质的一般民用平板玻璃的强度高3～10倍，并且破碎时具有安全性能。钢化玻璃的抗冲击强度也很高，用钢球法测定时，1kg的钢球从1m高度落下，玻璃可保持完好。钢化玻璃的弹性比普通玻璃大得多，一块1200mm×350mm×6mm的钢化玻璃，受力后可发生达100mm的弯曲挠度，当外力撤出后，仍能恢复原状，而普通玻璃弯曲变形只能有几毫米。另一特点就是热稳定性好，在受极冷极热时不易发生炸裂。钢化玻璃耐热冲击，最大安全温度为288℃，能承受204℃的温差变化。因此，钢化玻璃具有优良的机械性能和热稳定性。特别是在高

层建筑上的大块玻璃要承受较强的风压，此时钢化玻璃尤为适用。钢化玻璃不仅可以是无色透明的，也可以是彩色的吸热和热反射钢化玻璃，还有彩色釉面钢化玻璃、钢化夹层防盗玻璃等品种。玻璃的厚度可在 2 ~ 19mm 之间确定，但从减少原材料消耗降低造价、降低自重、方便安装等方面考虑，在保证满足应达到的强度的前提下，钢化玻璃应尽量选择偏薄些的。

4.6 低辐射玻璃

4.6.1 玻璃对红外和紫外射线的吸收

一般无色透明玻璃在可见光区(390 ~ 770nm)几乎没有吸收，只有少部分由于散射而产生的损失，在近红外波段基本上也是透明的，但在 2700nm 处有一个吸收带，这是由于溶解在玻璃中的结合水而产生的。到了紫外($\lambda < 0.35\mu m$)及中红外($\lambda > 3\mu m$)的波段，吸收很快增加，其原因是：当入射光作用于介质(如玻璃)时，介质中偶极子、分子阵子及由核和壳层电子组成的原子产生极化并且随之振荡。入射光的频率处于红外波段而与介质中分子振子(包括离子或相当于分子大小的原子团)的本征频率相同或相近时，就会引起共振而产生红外吸收，即该段频率的光不透过玻璃了。入射光的频率处于紫外波段时，则与介质中的价电子或束缚电子的本征频率重叠，产生电子共振而引起紫外吸收。正是由于玻璃内部组成中分子阵子和电子振动频率处于红外段和紫外段，因共振引起在红外区和紫外区吸收而不透过。一般硅酸盐玻璃的透光和光吸收性随 SiO_2 含量的增加而接近于石英玻璃。

1. 红外吸收

玻璃在红外区的吸收属于分子光谱，吸收主要是由于红外光(电磁波)的频率与玻璃中分子振子(或相当于分子大小的原子团)的本征频率相近或相同引起共振所致。物质的振动频率(本征频率)ν 取决于力学常数和原子量的大小：

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{M}}$$

式中：f——力学常数(表示化学键对于变更其长度的阻力)；M——原子量。

玻璃形成氧化物如 SiO_2、B_2O_3、P_2O_5 等的原子量均较小，力学常数较大，故本征频率大，只能透过近红外，不能透过中远红外。铅玻璃以及一些硫属化合物玻璃，因具有较大的原子量和较小的力学常数，所以红外吸收极限波长较一般氧化物玻璃大。

2. 紫外吸收

紫外吸收属于电子光谱范畴，相应地吸收频率处于紫外波段的光。一般无色透明玻璃在紫外波段并不出现吸收峰，而是一个连续的吸收区。在透光区和吸收区之间是一条坡度很陡的分界线，通常称为吸收极限，小于吸收极限波长的光全部吸收，大于吸收极限波长的光全部透过。而离子着色玻璃在连续光谱中出现一个或多个选择性的吸收峰有本质的不同。一般认为无色玻璃在紫外区的吸收是由于一定能量的光子激发氧离子的电子到高能级所致。凡是能量大于(或波长小于)吸收极限波长的光都能把阴离子上的价电子激发到激发态(或导带)，故全部吸收。而能量小于(或波长大于)吸收极限波长的光，不足以激发价电子，故全部透过。



4.6.2 低辐射玻璃

在玻璃上镀膜还可以做成低辐射玻璃。低辐射玻璃又称 Low - E 玻璃，它既能让室外太阳能、可见光透过，又像红外线反射镜一样，将物体二次辐射热反射回去的镀膜玻璃，能达到控制阳光、节约能源、热量控制调节及改善环境，还称其为恒温玻璃，无论室内外温差有多少，只要装上低辐射玻璃，可减低室内外温差而引起的热传递，夏天防热能入室，冬天防热能泄露，具双向节能效果。当然，Low - E 玻璃材料主要属于太阳能热应用范围。

低辐射玻璃由玻璃表面镀低辐射膜（一层或多层金属、合金、金属氧化物膜）而制成的玻璃。对波长 0.8 ~ 3μm 的近红外线的反射率低，透过率高。白天透射大量阳光热量进入室内，有利于提高室内温度。其可见光的透过率更高，一般为 80% ~ 90%。这样就可以达到良好的采暖和采光效果。另外，这种玻璃又对红外线的辐射（波长 3 ~ 50μm）反射率高。在室内温度高于室外时，室内远红外热量辐射到这种玻璃上，大部分被反射回室内，因而起到保温作用。还能滤掉大部分的紫外线。

低辐射玻璃膜的颜色有茶色、灰色、蓝色、紫色、金色和银色，中性灰色是常用的色泽。目前单层膜已比较少，大多采用多层膜系，第一层为氧化物介电膜，第二层为低辐射膜，第三层为保护膜。膜层材料也可分为金属、合金和化合物等。金属如 Au、Ag、Cu、Al、Ti、Zn 等；合金如 Ni - Cr 等；化合物如 SnO_2、In_2O_3、TiO_2、ZnO、TiN 以及氧化物不锈钢等。低辐射玻璃一般都制成中空玻璃，而不单独使用。因为在冷天，单层玻璃窗的内部往往会结露，水膜往往会妨碍保温膜反射远红外线作用的发挥。

4.6.3 低辐射玻璃的生产方法

1. 在线高温热解沉积法

在线 Low - E 的膜层系由不同的金属氧化物所组成的“硬膜”。它既便于玻璃的再加工，又具有耐磨性，且可良好的存储，膜层无损，功能不变。它是在 600 ~ 650℃ 高温状态下对玻璃直接进行镀制。相当于进行了一次膜层的烧结，使膜层与玻璃结合的更加牢固。这种被称为“硬层膜”的在线 Low - E 玻璃。这种方法生产的玻璃有许多优点：可以热弯，钢化，可以长期存储。对来自外界的划伤、磨差、大气侵蚀等抵御能力强，它可以进行水洗涤。这种在线 Low - E 玻璃的可见光透过率在 80% 以上，辐射率小于 15%，红外线发射率总值大于 80%，它保持室温的能力是普通单层玻璃的三倍。缺点是热学性能比较差。

在线遮阳膜（Sun - E）玻璃除具有 Low - E 玻璃的低辐射性能以外，还具有对太阳能热控的功能，因此在线 Sun - E 玻璃又称为太阳能控制 Low - E 玻璃。Sun - E 玻璃除具有传热系数低和反射远红外热辐射的特点以外，还具有反射太阳光中近红外热辐射的功能。Sun - E 玻璃除具有传热系数低和反射远红外热辐射的特点以外，还具有反射太阳光中近红外热辐射的功能。Sun - E 玻璃允许可见光进入室内（或汽车内），而阻挡其中的热辐射，它不仅适用于南方地区和过渡地区各类建筑物的遮阳，也适用于汽车窗玻璃的使用。采用这种 Sun - E 玻璃，太阳照射也不会有炙热感，冬季建筑物室内（或车内）的热量不向外散失。另外，Sun - E 玻璃的可见光透过率在 40% ~ 75% 之间并可调，单片的 Sun - E 玻璃的颜色为灰色，在国际市场上不仅热带地区建筑物用玻璃窗的首选，同时也是汽车玻璃制造商们最关注的产品。

2. 离线真空磁控溅射法

离线真空磁控溅射法生产低辐射玻璃利用气体放电将靶材逐层溅射沉积于玻璃表面形薄膜。采用离线真空磁控溅射法生产的低辐射玻璃可分为单银、双银、阳光控制和改进型单银。其膜层一般由三层构成，第一层及第三层均为金属氧化物膜，作为保护层；中间层采用纯银薄膜作为功能膜。离线法生产 Low－E 玻璃在颜色及纯度方面优于在线热解喷镀法，在新产品开发方面较为灵活，最大的优点在于溅射生产的 Low－E 玻璃器绝热性能优热解法产品。缺点是离线真空磁控溅射法生产的 Low－E 玻璃镀制的膜层为“软”膜层，容易受损伤，因此它不能单片使用，仅适用于双层或多层中空玻璃用的基片，不适用于热弯、钢化等再加工。由于氧化膜层较为脆弱，不能像在线镀膜的 Low－E 玻璃原片也不适宜长期保存和频繁运输。

在太阳电池产业的带动下白玻璃迅速发展，近十年来除少数普通压延玻璃生产线改建成超白压花玻璃，其他都是新建而成。目前，尽管短期内晶体硅电池依然是太阳电池的主流，但是光伏产业中最为火热的环节是薄膜领域，不断有新项目发布和投产，生产设备新增订单不断。太阳能产业的高速发展也给玻璃行业带来了良好的转机，在目前建筑一体化的推广趋势下，未来太阳电池用超白玻璃将是众玻璃厂商的竞争点。

习　题

一、填空题

（1）光伏玻璃的生产可以分为两类：________和________。

（2）凝胶的干燥力主要来自 3 个方面：________、________和________。

（3）目前除去湿凝胶中的溶剂的方法大体上可以分为两类：________和________。

（4）玻璃中的应力根据其存在特点，分为________和________。

二、名词解释

光伏压延玻璃　浮法玻璃　光伏玻璃减反膜　钢化玻璃　低辐射玻璃

二、问答题

（1）光伏玻璃原料选择除对铁元素的控制外，一般还要遵循什么原则？

（2）简述太阳能玻璃各基本成分的含量。

（3）比较浮法成形与其他成形的优缺点。

（4）简述浮法玻璃生产过程中锡槽操作的注意事项。

（5）叙述固化过程中薄膜表面在不同温度下的表现。

（6）与其他方法相比，溶胶-凝胶法存在的优势和不足有哪些？

（7）叙述钢化玻璃的工艺流程。

本章参考文献

［1］ 赵彦钊，殷海荣. 玻璃工艺学［M］. 北京：化学工业出版社，2006，316－334.

［2］ 陈正树. 浮法玻璃［M］. 武汉：武汉理工大学出版社，2004，8.

第5章 硅薄膜太阳电池

以硅片为载体的晶硅太阳电池的理论极限效率为29%，按目前的技术路线，提升效率的难度已经非常大；另外，在晶硅太阳电池中硅材料成本占主要部分，而硅薄膜太阳电池的厚度不到1μm，不足晶体硅太阳电池厚度的1/100，这就可以大大降低制造成本。硅薄膜太阳电池包含多晶硅薄膜太阳电池和非晶硅薄膜太阳电池，其中，非晶硅薄膜太阳电池是目前应用最广泛的硅薄膜太阳电池。本章以常用的玻璃为衬底原料，介绍非晶硅薄膜太阳电池的生产过程。

5.1 透明导电氧化物薄膜

在太阳电池应用方面，因为薄膜太阳电池的厚度很薄，横向电阻很大，所以它的电极就不能像晶硅电池一样使用栅线来收集光生电子或空穴电荷，而必须采用面接触的形式把电荷引出来，这样就必须使用导电材料来作为电极；另外，光必须通过这种导电材料，照到薄膜太阳电池才能发电，所以这种导电材料透光率要高；同时，因为要长期在不同条件下应用，所以还必须很稳定。

透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide，TCO)薄膜主要包括金属元素铟、锑、锌和镉的氧化物及其复合多元氧化物薄膜材料，具有禁带宽、可见光谱区光透射率高和电阻率低等特性，广泛地应用于太阳电池、平面显示、特殊功能窗口涂层及其他光电器件领域。早期透明导电薄膜以掺锡氧化铟(Indium Tin Oxide，ITO)为代表，这种材料的主要参数为可见光波段的透过率85%，电阻率$10^{-3}\Omega\cdot cm$。

ZAO(掺铝氧化锌)则是近年来才出现的新型透明导电材料，它是在纯ZnO中，通过一定的手段，掺入很少量的杂质Al而制成的。它具有可与ITO相媲美的光学、电学性能，因此在薄膜太阳电池上得到了广泛的应用，被认为是最有发展潜力的材料之一。当然，人们还开发了Zn_2SnO_4、$In_4Sn_3O_{12}$、$MgIn_2O_4$、$CdIn_2O_4$等多元透明氧化物薄膜材料。TCO薄膜的制备工艺以磁控溅射法最为成熟，为进一步改善薄膜性质，各种高新技术不断被引入，制备工艺日趋多样化。

5.1.1 ZAO薄膜的特性

TCO薄膜为晶粒尺寸数百纳米的多晶层，晶粒取向单一，一般具有高载流子浓度(1018~1021cm^{-3})，但迁移率不高，电阻率最高达$10^{-4}\Omega\cdot cm$量级，可见光透射率为

80% ~90% 。TCO 薄膜的低电阻率特性由载流子浓度决定，但由于多晶膜的导电机理比较复杂，低电阻率的成因尚待进一步研究。

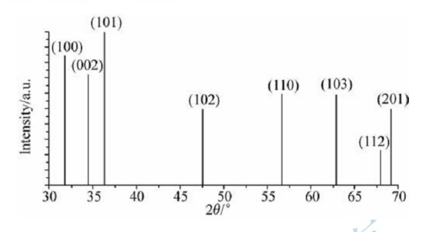


图 5.1　纤锌矿型 ZnO 的 XRD 衍射谱

ZnO 是一种新型的Ⅱ-Ⅵ族宽禁带氧化物半导体材料，为六方纤锌矿结构，属六角晶系点群，可以视为由沿着 c 轴方向的 Zn—O 原子偶层构成，即一层 Zn 原子与一层 O 原子紧靠在一起的重复排列结构。Zn 原子和 O 原子各自按六方密堆方式排列，每一个 Zn 原子位于 4 个相邻的 O 原子所形成的四面体间隙中，但其只占据氧原子半数的四面体间隙，Zn^{2+} 和 O^{2-} 两套晶格在空间相互套构形成晶胞。一个负离子氧空位与其周围带正电的 Zn^{2+} 作用，使其正电荷正好抵消，但是这两个电子不是填充在原子(或离子)的满壳层上，故容易被激发成为自由电子，即变成导带的电子，因而负离子氧起施主作用。同理，正离子锌留下两个空穴(即两个正电荷)，空穴可以激发到价带成为自由空穴，起受主作用。此外，在一定的温度下，晶格格点的 Zn 原子或 O 原子会由于热振动，偏离格点的位置而位于晶格的间隙，形成锌填隙 Zn_i 或氧填隙 O_i，这些自间隙原子对 ZnO 的导电性能也有影响。

ZnO 薄膜材料，尤其是 c 轴取向占优势的 ZnO 薄膜，具有很好的光学和电学特性：其光学禁带宽度在 3.1ev 以上，大于可见光的能量，对可见光的透射率很高(≥85%)，紫外区截止，对红外线的反射率在 80% 以上。在 ZnO 薄膜中掺入 Al 元素之后，并没有改变 ZnO 薄膜的晶体结构，而是取代了 Zn 的替位掺杂，只是薄膜的性质会发生一些变化，相应地，导电机理也会发生变化。ZAO 薄膜具有 c 轴高度取向的六方纤锌矿结构，配位数为 4。对 ZAO 电子能谱的分析表明，薄膜中 Al 以 Al^{3+} 的形式存在，Zn 以 Zn^{2+}、O 以 O^{2-} 的形式存在。俄歇能谱分析表明，薄膜中 Zn 与 O 的原子比在整个厚度中基本保持不变，其值大于 1，说明薄膜处于缺氧状态。在 ZAO 薄膜中，Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的部分取代使 ZAO 薄膜的晶格常数 c 发生了变化，但薄膜仍然保持 c 轴的高度择优取向。

ZnO 薄膜是直接带隙半导体，薄膜的光电特性与其化学组成、能带结构、氧空位数量及结晶密度密切相关。纯 ZnO 薄膜的导电性主要源自氧缺位和填隙锌原子，掺入 Al 元素之后，ZAO 薄膜的导电性则主要来自氧缺位和 Al 离子对 Zn 离子的置换所提供的导电电子。当 ZnO 中掺入少量的 Al 时，由于 Al 的离子半径($R_{Al}=0.060$nm)比 Zn 的离子半径($R_{Zn}=0.096$nm)小，所以 Al 原子容易成为替位原子占据 Zn 原子的位置。由于 Al 原子是三价的，而 Zn 原子是二价的，Al 原子趋向于以 $Al^{3+}+3e^-$ 的方式发生固溶，Al^{3+} 离子占据晶格中 Zn^{2+} 的位置，Al 原子的 3 个价电子中有两个参与同氧的结合，第 3 个电子 e^- 不能进入现已饱和的键，它从杂质原子上分离开去，形成一个正电荷中心和一个多余的电



子，此电子的能级位于能隙中稍低于导带底处，在常温下，此电子就能够获得足够的能量从施主能级跃迁到导带上而成为自由电子，在外电场作用下定向运动而导电。因此，掺入Al原子的结果是增加了净电子。

与ITO薄膜相比，ZAO薄膜主要有以下明显优势：①在自然环境中，In/Sn的储量稀少，而Zn/Al的储量很丰富，并且廉价；②In是一种有毒性的元素，会对人体和自然环境造成损害，而Zn/Al则没有毒性；③ITO薄膜在氢气环境下会发生还原反应而变黑，透光能力降低，而ZAO薄膜抵抗氢还原的能力很强，在氢气环境中性能很稳定；④ZAO薄膜的生产过程相对简单，成本也较低。

表5-1列出了几类导电薄膜的主要性能对比，从表5-1中可以看出：ZnO系导电薄膜(包括ZnO掺Al形成的ZAO导电膜)拥有与其他类型导电膜类似的光电性能，是一种理想的透明导电膜材料。

表5-1 几类透明导电膜的主要性能对比

性　能	In_2O_3	SnO_2	ZnO
禁带宽度 E_g/eV	3.75	3.7	3.4
熔点/℃	≈2000	>1930	1975
密度/$g\cdot cm^{-3}$	7.12	6.99	5.67
电子有效质量 $m^*\cdot m_e^{-1}$	0.3	0.28	0.28
掺杂元素	Sn，Ti，Zr，F，Cl	Sb，As，P，F，Cl	B，Ga，Al，In，Si，Sn，F，Cl
晶体类型	立方	金红石	纤锌矿
晶格常数/nm	a：1.012	a：0.474，c：0.319	a：0.325，c：0.521
直流电阻率/$\Omega\cdot cm$	$10^{-4}\sim10^{-2}$	$10^{-4}\sim10^{-2}$	$10^{-4}\sim10^{-1}$
折射率	2.0~2.1	1.8~2.2	1.85~1.9

5.1.2 太阳电池对TCO镀膜玻璃的性能要求

1. 透光率

所谓透过率是指透过透明或半透明体的光通量与其入射光通量的百分比。为了能够充分地利用太阳光，TCO镀膜玻璃一定要保持相对较高的透过率。目前，产量最多的硅薄膜电池是双结非晶硅电池，并且已经开始向非晶/微晶复合电池转化，非晶/微晶复合叠层能够吸收利用更多的太阳光，提高转换效率，这就要求TCO镀膜一定要保持相对较高的透光率。

2. 光陷阱

对于光面的太阳电池，反射光强大约是入射光强的0.32倍，做光陷阱就是为了减少光的反射。硅光的电池结构根据对光子的作用可大致分为光子透明体和光子吸收体两部分，前者主要指玻璃这类载体，后者主要指硅体。光陷阱结构有金字塔绒面、多孔硅、压花法、溶胶—凝胶等。不论采用何种光陷阱结构，都必须使其与太阳电池的制造工艺相互兼容。一般情况下，普通镀膜玻璃要求膜层表面越光滑越好，为了增加薄膜电池的半导体层吸收光的能力，太阳电池用TCO玻璃需要提高对透射光的散射能力，一般用散射的光通量与透过材料的光通量的百分比表示。

3. 导电性能

制作薄膜太阳电池，需要电阻率低、导电能力强的导电膜作为透明电极层。TCO 导电薄膜的导电原理是在原本导电能力很弱的本征半导体中掺入微量的其他元素，使半导体的导电性能发生显著变化，导电能力增强；电阻率降低。具有代表性的 TCO 材料能隙在 3eV 以上，只有波长在 350 ~400nm(紫外线)以下的光才能将价带的电子激发到导带。因此，在可见光范围内不会发生由电子在能带间跃迁而产生的光吸收，TCO 对可见光是透明的。这些材料的电阻率约为 10^{-3} ~10^{-1}Ω·cm。如果进一步在 In_2O_3中加入 Sn，在 SnO_2中加入 Sb、F，或在 ZnO 中加入 In、Ga 或 Al 等掺杂物，可将载流子的浓度增加到 10^{20} ~$10^{21}cm^{-3}$，使电阻率降低到 10^{-3} ~10^{-4}Ω·cm。

4. 激光刻蚀性能

薄膜电池在制作过程中，需要将表面划分成多个长条状的电池组，这些电池组被串联起来用以提高输出能效。TCO 玻璃在镀硅薄膜之前，必须要对表面的导电膜进行刻蚀，被刻蚀掉的部分必须完全除去氧化物导电膜层，以保持绝缘。由于刻蚀的线条要求很细，刻蚀一般用激光，TCO 薄膜必须满足激光刻蚀沟槽均匀、剔除干净的特点。激光刻蚀用来分离电池单元和互连线，在电池面板生产阶段，在每一层沉积的薄膜上都刻蚀多达数百条的刻膜线条。一般来讲，透明导电膜 TCO 的膜层一般为 SnO_2或者 ZnO 等，行业内通常称此道工序为 P1，用波长为 1064nm 的激光器刻划。中间产生光电效应的 Si 膜层(P2)，用波长 532nm 的绿色激光器刻划；背电极 Al 膜层(P3)，也用波长 532nm 的绿色激光器刻划；最后，面板周边绝缘清边(P4)，用较大功率的波长为 1064nm 的激光器刻划。

5. 耐候性与耐久性

光伏电池在安装上以后，尤其是光伏一体化建筑安装在房顶和幕墙上时，不适宜进行经常性的维修与更换，这就要求光伏电池具有良好的耐久性，目前，行业内通用的保质期是 20 年以上，因此，TCO 玻璃的保质期也必须达到 20 年以上。

5.1.3 ZAO 导电膜的研究现状及制备方法

1. ZAO 的国内外研究现状

国外对 ZAO 导电膜的研究开始于 20 世纪 80 年代早期，最早是 Chopra[1] 等报道：利用热喷涂的方法制备 ZAO 导电膜，所使用的原料是乙酸锌和少量 $AlCl_3$的混合溶液，加热后喷涂在基片上，溶液受热分解，就生成了一层 ZAO 导电膜。在 20 世纪 80 年代中期，Minami[2] 等人将 ZAO、SnO_2和 ITO 导电膜置于氢气环境下进行热处理，通过对热处理前后性能的对比发现，经过热处理之后，SnO_2和 ITO 导电膜都发生了还原反应，还原出了相应的金属单质，而 ZAO 导电膜则没有发生明显的改变，这就说明，ZAO 导电膜比其他导电膜具有更好的抗还原能力，这是一个优势。Ghosh[3] 对 ZAO 薄膜的载流子散射机理进行了研究，他认为较低温度下以晶界散射为主，而较高温度下则以电离杂质散射和声子散射为主，进而导出了薄膜霍尔迁移率的计算公式，并制备出霍尔迁移率为 1.28$cm^2V^{-1}s^{-1}$，最小电阻率为 3.81 ×10^{-4}Ω·cm 的薄膜。Islam[4] 等对 ZAO 导电膜作了 XRD 和 XPS 分析，



结果发现，ZAO 与 ZnO 的空间点阵结构很相似，但是晶格常数(c，a)比 ZnO 的要大一些，XPS 分析还发现有过量的 Zn 原子存在。Sernelius[5]等分析了 ZAO 的光学性能，计算出了薄膜的禁带宽度并做了解释，制备出了厚度为 300nm 的 ZAO 薄膜，其可见光透过率在 90% 以上。Zafar[6]等人认为薄膜的组织结构和电离杂质散射对薄膜的导电性能起着至关重要的作用，并制备出了具有优良光电性能的大面积 ZAO 薄膜，最低电阻率达到 $10^{-3}\Omega\cdot cm$ 的数量级。Igasaki[7]在蓝宝石衬底上制备了 ZAO 薄膜，分析了沉积速率、基片温度与组织结构对薄膜光电性能的影响，基片温度在 200～350℃范围内，经过分析测试，证明薄膜是单晶体薄膜。Wendt[8]等人对溅射制备过程中热能的变化、离子能量对成膜质量的影响、溅射工艺参数(如气体流量、氧分压、溅射功率等)对薄膜组织结构以及光电性能的影响做了较为深入的分析，认为氧分压对薄膜的光电性能影响较大，是较为难以控制的参数；另外，通过射频溅射与直流溅射工艺的对比，认为射频源的存在更有利于高质量膜的沉积生长，高能离子对基片的碰撞和加热作用有利于提高薄膜的载流子密度和迁移率。Park[9]等以 $ZnO+Al_2O_3$ 的混合陶瓷靶作为靶材，以射频磁控溅射工艺制备出了光电性能良好的 ZAO 导电薄膜；在利用 XRD 测定薄膜的晶体结构时发现，薄膜的衍射谱线中只有(002)晶面衍射峰，说明薄膜的 c 轴取向很好，薄膜的生长垂直于衬底表面，还发现衍射峰的位置会随靶材中 Al 含量的改变而发生微小的移动。他们认为，这是因为锌离子和铝离子的半径不同，相差比较大，所以，随着薄膜中铝含量的不同，c 轴的长度也会发生改变；沉积速率随衬底温度的升高而减小，并在某一个温度达到饱和值；工作气压增大时，溅射出的靶材离子与氩离子的碰撞几率增加，动能损失增大，在衬底上的迁移受到限制，薄膜的表面变得粗糙。Kluth[10]等人利用射频磁控溅射(ZAO 陶瓷靶)和直流磁控溅射设备(锌铝合金靶)制备了 ZAO 导电膜，样品在可见光区的透射率超过 83%，电阻率达到 $2.7\times10^{-4}\Omega\cdot cm$，随后将样品置于稀盐酸溶液中进行腐蚀，发现不同组织结构的薄膜，腐蚀后的表面形貌也有所不同：溅射气压越低，薄膜的抗腐蚀能力越强；绒面的光散射效果可以通过控制腐蚀时间来调控；只要导电膜没有被完全腐蚀掉，仍然可以保持良好的导电性能。腐蚀后，在导电膜的 XRD 谱线上可以看到(1011)晶面的衍射峰，位置大约在 $2\theta=60°$处。将腐蚀后的 ZAO 导电膜作为电极材料制备薄膜电池，取得了较高的光电转换效率。Schuler[11]和 Tang[12]用溶胶—凝胶法制备 ZAO 薄膜，并研究薄膜的光电特性和晶体结构，这种制备方法成本低、设备简单，较容易实现大面积镀膜。A. F. Aktuaruzzman[13]应用溅射法制备 ZAO 薄膜，其电阻率约为 $10^{-3}\Omega\cdot cm$，可见光透过率约为 85%，在氢气中性能稳定。

2. ZAO 的制备方法

1) 溅射法

溅射法采用 Zn＋Al 合金靶或是 $ZnO+Al_2O_3$ 陶瓷靶，以 Ar 和 O_2 的混合气体作为反应气体。溅射镀膜过程中，使放电气体 Ar 电离成高能粒子轰击靶材。当使用合金靶时，溅射出的 Zn、Al 原子与 O_2 发生反应，形成 ZAO 薄膜；当采用陶瓷靶时，溅射出的靶材分子到达衬底，形成薄膜。溅射法包括电子束溅射、磁控溅射、射频溅射、直流溅射等多种方法。由于溅射的能量较高，因而可制备出结构较为致密、均一、c 轴取向良好的 ZAO 薄膜，所以，各种溅射方法，尤其是磁控溅射方法是人们普遍使用的制备 ZAO 薄膜的方法。

2) 化学气相沉积法

使用具有挥发性、在高温下能够分解的金属有机化合物或是氧化物作为反应物，在高温下

与 O_2、H_2O 或是 H_2O_2 发生氧化反应，生成金属氧化物。在使用化学气相沉积法制备 ZAO 薄膜时，使用乙酸锌和氧化铝的混合溶液，在高温下与氧气发生反应，在衬底上生成 ZAO 薄膜。

3）热分解法

将硝酸锌或醋酸锌与氧化铝的有机溶液或水溶液以压缩气体为载体，喷射沉积到加热的衬底上，衬底上的溶液在高温下分解形成 ZAO 薄膜。这种方法的优点是无须高真空环境，但薄膜的均匀性和致密性不够理想。

4）脉冲激光沉积方法

脉冲激光沉积方法是高功率的脉冲激光束经过聚焦之后通过窗口进入真空室照射靶材，激光束在短时间内使靶表面达到很高的温度，并使其气化，产生等离子体，其中所包含的中性原子、离子、原子团等以一定的动能到衬底，从而实现薄膜的沉积。由于激光束能量高，因此这种制备方法沉积速率较高，膜的质量高，且沉积温度低，但是薄膜中易生成一些小颗粒。

5）分子束外延法

在 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ 的超高真空中，以慢沉积速率蒸发镀膜，采用和气态蒸镀材料运动方向几乎相同的中性分子流（即分子束）来控制薄膜的生长。通过控制分子束流的种类和强度，可以精确地控制晶体生长速率、杂质浓度比、化合物成分比等，并且，由于分子束外延的沉积薄膜的速率非常慢，因而可以很好地控制膜厚，但缺点是沉积速率太慢。

6）锌膜氧化法

一种较为简单的 ZnO 薄膜的制备方法。制备时先用溅射或其他镀膜的方法制备一层 Zn 膜，然后将样品置于氧气炉中氧化，一般生成多晶 ZnO 薄膜。利用此法制得的薄膜由于退火温度的不同使结晶状况及其成分有较大的差别，只有在较高的温度下退火，Zn 才会被完全氧化，并且得到结晶状况相对较好的薄膜。

7）电泳方法

将荧光粉溶解于异丙醇中，在外加电场的作用下使 ZnO 荧光粉颗粒沉积到阴极衬底上。电泳方法较重力沉淀法而言，可以制备相对光滑、致密均匀的荧光层，并且可以由电泳的时间来控制荧光层的厚度。但是荧光层的附着性能仍旧较差，薄膜内容易出现小洞、凹坑等缺陷。

8）溶胶-凝胶法

溶胶—凝胶技术制备 ZAO 薄膜时，一般先将锌的可溶性无机盐或有机盐如 $Zn(NO_3)_2$、$Zn(CH_3COO)_2$ 等与 $AI(NO_3)_3$ 或 $A1C1_3$ 混合，在催化剂冰醋酸及稳定剂乙醇胺的作用下，溶解于乙二醇甲醚等有机溶剂中形成溶胶。然后采用浸渍提拉或旋涂的方法将溶胶均匀涂于衬底上，再在一定工艺处理下生长 ZAO 薄膜。溶胶—凝胶法的优点是成膜均匀性好，对衬底的附着力强，可精确控制薄膜的掺杂水平，而且无须真空设备，成本低，适于批量生产等，从而越来越受到研究人员的关注。

磁控溅射工艺制备 ZAO 导电膜是目前主流的工艺下面做重点介绍。磁控溅射工艺，使用比较便宜的 Zn/Al 合金靶材，在平板玻璃上溅射制备 ZAO 导电膜。

5.1.4 磁控溅射镀膜的物理过程

1. 磁控溅射原理

磁控溅射系统在真空室充入 0.1 ~ 10Pa 压力的惰性气体（Ar），作为气体放电的载体，阴极靶材的下面放 100 ~ 1000Gauss 强力磁铁。电子在电场的作用下在加速飞向基片的过



程中与氩原子发生碰撞，电离出大量的氩离子和电子，电子飞向基片。氩离子在电场的作用下加速轰击靶材，溅射出大量的靶材原子，呈中性的靶原子(或分子)沉积在基片上成膜。二次电子在加速飞向基片的过程中受到磁场洛仑磁力的影响，被束缚在靠近靶面的等离子体区域内，该区域内等离子体密度很高，二次电子在磁场的作用下围绕靶面做圆周运动，该电子的运动路径很长，在运动过程中不断地与氩原子发生碰撞电离出大量的氩离子轰击靶材，经过多次碰撞后电子的能量逐渐降低，摆脱磁力线的束缚，远离靶材，最终沉积在基片上。磁控溅射就是以磁场束缚和延长电子的运动路径改变电子的运动方向，提高工作气体的电离率和有效利用电子的能量。电子的归宿不仅仅是基片，还有真空室内壁及靶源阳极，但一般基片与真空室及阳极在同一电势。磁场与电场的交互作用使单个电子轨迹呈三维螺旋状，而不是仅仅在靶面做圆周运动。至于靶面圆周型的溅射轮廓，那是因为靶源磁场磁力线呈圆周形状。磁力线分布方向不同会对成膜有很大影响。

2. *磁控溅射镀膜*

溅射过程需要在真空中进行，溅射时通进少量惰性气体(如氩气)，利用低压惰性气体辉光放电产生离子(如 Ar^+)。辉光放电产生的惰性气体离子经过偏压加速后轰击靶材，当带有几十电子伏以上动能的离子或粒子束照射到固体表面时，靠近固体表面的原子获得入射能量的一部分进而在真空中释放出来，这种现象称为溅射。其中，一部分离子或粒子在靶材表面发生反射，再次返回到真空中，大部分离子进入样品内部。进入靶材内部的离子与靶材原子发生弹性碰撞，并将一部分动能传给靶材原子，当靶材原子的动能超过由其周围存在的其他原子形成的势垒时，靶材原子会从晶格阵点中被碰出，产生离位原子，并进一步和附近的靶材原子依次反复碰撞，产生所谓的碰撞级联。当这种碰撞级联到达靶材表面时，如果靠近靶材表面的原子的动能远远超过表面结合能，这些样品原子就会从靶材表面放出并进入真空中。进入真空中的靶材原子一部分被散射回靶材，一部分被电子碰撞电离，或被氩原子碰撞电离，产生的离子加速返回靶材，产生溅射作用或在阴极区损失掉。

有一部分溅射出的靶材原子以中性粒子的形式迁移到基片上。为了减小迁移过程中由于溅射粒子和溅射气体碰撞而引起的能量损失，靶材与基片之间的距离应该与粒子的平均自由程大致相等。迁移到基片的粒子经过吸附、凝结、表面扩散以及碰撞等过程，形成稳定的晶核，然后再通过吸附使晶核长大成小岛，岛长大后互相聚集，最后形成连续状的薄膜。溅射过程中还可以同时通进少量活性气体，使它和靶材原子在衬底上形成化合物薄膜。

通常的溅射方法溅射效率不高，于是，用电磁场作用可以有效地增加气体的离化率，提高溅射效率，称为磁控溅射。磁控溅射的基本原理是利用磁场来改变电子的运动方向，将电子的运动限制在临近阴极的附近，束缚和延长电子的运动轨迹，从而提高电子与工作气体的电离率，有效地利用电子能量，使粒子轰击靶材引起的溅射更加有效。

对于一般的溅射方法，在冷阴极辉光放电中，由于粒子轰击阴极(靶材)表面，会从阴极表面放出二次电子，这些二次电子在电场作用下被加速，沿直线运动，进入负辉光区，其在运动的过程中与中性的气体分子发生电离碰撞，产生辉光放电所需的离子，由此维持放电的正常进行。其中，从阴极表面释放的二次电子的平均自由程随电子能量的增大而增大，随气压的增大而减小。在低气压下，离子在远离阴极的地方产生，因此它们的热壁损失较大。同时，有很多电子可以以较大的能量碰撞阳极，所引起的损失不能被碰撞引起的二次电子发射抵消，所以离化率很低，以至于不能达到自持的辉光放电所需的离子，辉光放电不能维持。

增大加速电压，电子的平均自由程也同时被增大，不能有效地增加离化效率，因而不能通过增加加速电压来维持辉光放电。虽然增加气压可以提高离化率，但是，在较高的气压下，溅射出的粒子与气体碰撞的机会也增大，实际的溅射率也很难有较大的提高。利用这种辉光放电的一般的直流二极溅射，通常在2～10Pa的压力范围内进行溅射镀膜。

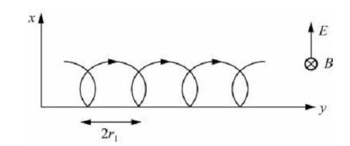


图5.2　磁控溅射装置中靶表面电子的运动轨迹

如果压力低于2Pa，放电不能维持。但是如果在阴极位降区施加和电场垂直的磁场，则电子既在与电场垂直、又在与磁场垂直的方向上产生回旋前进运动，其轨迹为一条圆滚线，如图5.2所示。这样使电离碰撞的次数增加，即使在较低的溅射电压和较低的气压下，也能维持放电。

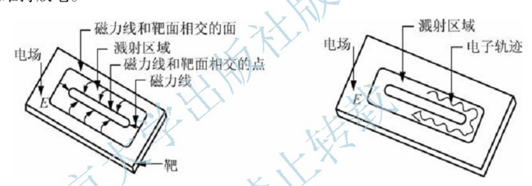


图5.3　磁控靶的平面图

对于磁场的布置，如果采用与靶面平行的均匀磁场（如图5.3所示），虽然可以实现在较低的气压下维持放电，但是电子没有受到轴向的约束力，会从阴极两端逃逸，电子的利用率不高，因此得不到较高的离子流密度和较高的沉积速率。因此，在高速溅射磁控装置中，采用不均匀磁场，磁力线为弯曲的结构，这样在磁场互不垂直的空间中，回旋电子会受到电磁场的作用力，将其拉回相互正交的电磁场空间。因此，可以有效地收集电子，电离碰撞的频率极高，容易获得非常大的轰击靶的离子电流密度，得到极高的膜沉积速率。此外，由于磁控溅射装置中电子的这种特殊的运动方式，电子在完全失去其动能之前，不会到达阳极（基片），因此可以抑制由于电子轰击而引起基片温度的升高，降低基片温度。

5.1.5　溅射镀膜的特点

溅射镀膜的主要特点是每个溅射粒子到达基片时所带的能量非常大，从而使溅射镀膜呈现其特殊性。这些高能溅射粒子在成膜的过程中一方面使膜表面温度升高，另一方面使膜的表面结构发生变化；此外，还会产生一系列其他的现象及特点，如膜层和基片附着力增加、形成准稳态相的膜层、引起膜层中杂质气体的混入、引起缺陷的产生以及内应力的增加等。当然，缺陷的产生及内应力的增加可以通过适当地增加基片温度来消除。相对于



传统的真空蒸镀法，磁控溅射的优点主要有：①可获得非常大的轰击靶的离子电流，靶表面的溅射刻蚀速率和基片上膜沉积速率都很高，因而沉积速率高、产量大、效率高。②可以方便制取高熔点物质的薄膜。③可制得大面积的均匀薄膜，薄膜致密、均匀，纯度高，膜层和基体附着力强。④容易控制膜的成分，可以制取不同成分和配比的合金膜。⑤便于工业化生产。

缺点主要有：①由于高速磁控溅射电极采用不均匀磁场，等离子体产生局部收聚效应，致使靶上局部位置的溅射刻蚀速率极大，靶上产生明显的不均匀刻蚀，靶的利用率不高。②对于高磁导率的靶材，磁控溅射放电难以进行，因为磁力线会直接通过靶的内部发生磁短路现象。

5.1.6　直流反应磁控溅射结构

溅射镀膜的方法多种多样，按照电极的结构、电极的相对位置以及溅射镀膜的过程可以分为二极溅射、三极溅射(包括四极溅射)、磁控溅射、对向靶溅射、离子束溅射、吸气溅射等；按照溅射方式的不同可分为直流溅射、射频溅射(13.56MHz)、偏压溅射和反应溅射等。下面以 CS－300 型磁控溅射镀膜机的直流溅射为例具体说明。钟罩尺寸为 $\Phi 300\text{mm}\times 300\text{mm}$，靶位为 4 个，极限真空度为 $\leqslant 5\times 10^{-4}\text{Pa}$，恢复真空度为 $\leqslant 5\times 10^{-3}\text{Pa}$，抽气时间为 30 分钟，工作烘烤温度为 0～700℃可调，最大电功率为 8kW，设备重量为 250kg。

该镀膜机主要由镀膜室、真空系统电控部分、反应气体接口和冷却水接口几部分构成。下面就镀膜室以及真空系统做简要介绍。

1. 镀膜室

镀膜室形似反扣的钟罩，顶上开盖，用不锈钢制成，内、外壁机械抛光。镀膜室盖板与翻转机构相连，两者之间用 O 型氟橡胶圈密封，盖板预紧力依靠盖板重量，盖板密封依靠大气压力。盖板上有观察窗，可以观察工作情况。在观察窗外侧装有磁力耦合的溅射预挡板。

镀膜室侧壁装有 4 个磁控靶靶位，其夹角为 90°，靶材中装有永磁体，永磁体与靶材接触处采用紫铜，便于靶材散热。靶座中心通水冷却，进、出水管分上、下两个(下进上出)，由不锈钢制作，它也是靶的电极，基片被夹具装于六角形样品架上。样品架置于镀膜室中心托盘的中轴上，中轴上装滚珠。样品架由抽气口侧面的带有伞形齿轮的马达通过磁力耦合带动，转速为 $15\text{r}\cdot\text{s}^{-1}$。挡板为圆筒形，筒壁开有一个长方形的窗口，由于设备的温度较高，在筒内加了 4 层屏蔽，筒底部和顶部各有两层屏蔽，置于同轴的弹子盘上，此挡板由盖板上的一组磁力耦合带动，用手拨动方位，只有窗口对着的加电靶，其靶材才能溅射到基片上。

镀膜室底部抽气口侧向装有 4 个接口，左侧用于装高、低真空测量仪，右侧装反应气体进入接头，供反应气体输入，并由内部结构将气体输送至镀膜室顶部。

基片加热采用 $\Phi 1.5$ 的钼丝加热器，用绝缘陶瓷固定。加热丝的外侧为固定基片的样品架，内侧为两层温度屏蔽罩，中心为反应气体导入管，底板上装有一个引线法兰，供热耦合和其他使用。磁力耦合传动及引线座的应用，确保了真空密封性，还避免了转轴密封的油污染，提高了真空气氛的纯度。

2. 真空系统

真空系统主要由机械泵、涡轮分子泵及金属波纹管、管道、高真空阀、电磁阀和硅管

组合接头等组成。整个真空系统全由不锈钢制成，焊缝均用氩弧焊。法兰均采用金属密封圈，活动密封处均采用 O 型氟橡胶圈。所有截止阀都采用不锈钢波纹管高真空阀。所有大气至真空的轴(转动轴、电极引线)均采用无油真空密封，从而可获得清洁的真空环境。

5.1.7　溅射操作程序

（1）打开放气阀，充入干燥氩气，打开盖板，迅速将玻璃片装于样品架上，装入镀膜室，置于旋转架上。

（2）放下盖板，关好充气阀，打开机械泵及闸板阀抽气，并打开通往涡轮分子泵的冷却水。

（3）抽至 15Pa，开涡轮分子泵电源，待真空度达到所需工作真空度。

（4）开基片加热电源，将温度调至所需工作温度，达到所需工作温度后，稳定一段时间。

（5）关闭涡轮分子泵闸板阀，然后再开到 2～3 圈，打开质量流量计，调节所需充气量，若真空度太高或太低，可调节闸板阀的启闭程度，稳定在所需工作真空度。

（6）打开通往靶的冷却水，拨动高压电源的波段开关至所需的工作靶位。拨动挡板，挡住此靶。

（7）开磁控溅射电源，调节变压器电压，使之起辉，并使溅射电流达到所需最佳值，预溅射 1～2 分钟，清洁玻璃基片、靶和室内部件，以便得到附着牢固且取向良好的薄膜。待电压、电流稳定后，打开旋转机构，拨动挡板，使该窗口对准该靶，该靶材即被溅射到基片上，根据膜厚需要，调节溅射功率和时间。

（8）需要镀另一靶材时，须将磁控溅射调零，拨动波段开关至所需的靶位，再重复步骤(7)。

（9）溅射完毕，关基片加热电源，关质量流量计，然后全部打开涡轮分子泵阀，温度处于不妨碍基片质量时，再关闭闸板阀及分子泵电源。

（10）全部镀完取出基片后，放下盖板，关好放气阀，打开机械泵抽至 15Pa，开分子泵电源，抽至高真空，然后关机。

5.1.8　TCO 结构性能指标分析

1. 透光率

TCO 镀膜玻璃一定要保持相对较高的透光率。目前，研究较多的是铝掺杂的氧化锌薄膜。图 5.4 给出了一般情况下 ZAO 薄膜在可见光波段的透过率，薄膜的平均透过率在 85% 以上，是一种理想的透明电极材料。

2. 结构分析

ZAO 薄膜的导电能力与自身的结晶状态密切相关，结晶状态好，薄膜内部因断键、成分起伏等引起的载流子复合作用就弱，因此导电能力就好；而结晶状态差的 ZAO 薄膜的导电能力就很差。X 射线衍射方法可以对物质的结晶状态、晶体的镜面取向以及晶粒大小进行分析。X 射线衍射方法利用了电磁波和周期结构的衍射效应，其物理基础是布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 和衍射理论。图 5.5 是 X 射线的布拉格衍射图。布拉格公式中，d 是(hkl)晶面间距，θ 是布拉格衍射角(入射角或衍射角)，整数 n 是衍射级数，λ 是 X 射线的波长。如图 5.4 所示，入射方向 k_0 和衍射方向 k 的夹角是 2θ，试样以 θ 角转动时，产生衍射



峰的晶面和入射方向、衍射方向始终保持镜面反射关系。从探测器得到的一系列的峰谱可以得到相应的一系列衍射晶面间距（d 值）和某晶体的 PFD 卡（多晶粉末衍射卡）上的 d 值相一致，就可以由衍射谱将晶体的结构确定下来。

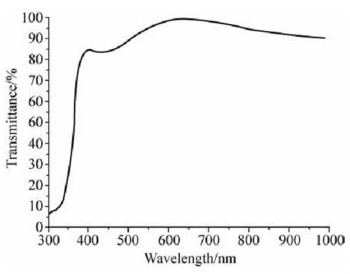


图 5.4 ZAO 薄膜的可见光透射率

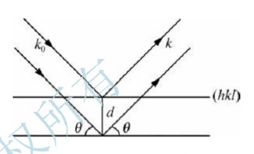


图 5.5 X 射线的布拉格衍射

3. 电阻分析

ZAO 薄膜就是将铝元素掺杂到氧化锌中，提高导电率。制作薄膜太阳电池，需要电阻率低、导电能力强的导电膜作为透明电极层。因此，有必要对制得的薄膜的导电性能进行测试。对于 n 型半导体材料 ZAO，其电阻率为

$$\rho = (nq\mu_n)^{-1} \tag{5-1}$$

材料的电阻率与载流子的浓度 n 及载流子的迁移率 μ_n 密切相关。对一般的 n 型半导体而言，电子的浓度 $n \approx$ 施主的浓度 N_D。ZAO 薄膜的导电性主要来自于薄膜中的氧空位和锌填隙，此外还由于铝离子替代了一部分锌离子，这样就多出了一些自由电子，提高了薄膜的导电能力。对于薄膜材料，常用方块电阻 $R_\square$（Ω/□）来表征其导电性为

$$R_\square = \rho l/s = \rho l/lx_j = \rho/x_j \tag{5-2}$$

方块电阻的大小与膜层的平均电阻率 ρ 成正比，与膜层的厚度 x_j 成反比，而与正方形的边长 l 无关。

方块电阻一般采用四针探测法来测量，测量装置如图 5.6 所示。4 根由钨丝制成的探针排成直线，彼此相距为 s。测量时将针尖压在薄膜样品的表面上，外面两根针通电流 I，测量中间两根探针的电压 V。如果被测样品的长度和宽度比探针间距大很多时，薄膜的方块电阻可以表示为

$$R_\square = 4.53V/I \tag{5-3}$$

如果样品的面积较小时，上式中的系数必须加以适当的修正。

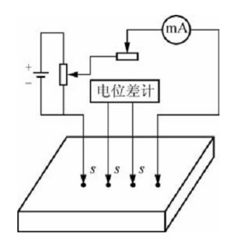


图 5.6 4 针探测法测量薄膜方块电阻装置

4. 厚度测量

薄膜厚度是利用薄膜的干涉效应来测量的，如图5.7所示，涂在折射率为n_G的玻璃平板上，薄膜的折射率为n，周围介质的折射率为n_0。当光束入射到薄膜表面上时，将在薄膜内产生多次反射，并且从薄膜的两个表面有一系列的平行光射出，这种情况与平行平板的多光束干涉时相类似，只是薄膜两边的介质不同。对出射光束作类似多光束干涉的计算表明，薄膜上反射光的复振幅为

$$A^{(r)} = [r_1 + r_2\exp(i\delta)]A^{(i)}/[1 + r_1r_2\exp(i\delta)] \quad (5-4)$$

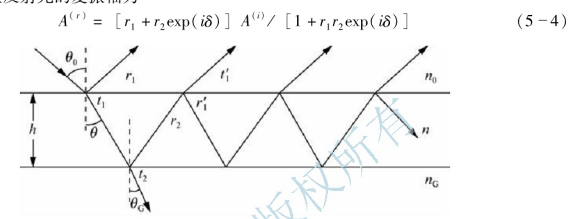


图5.7　薄膜干涉效果示意图

透射光的复振幅为

$$A^{(t)} = t_1t_2A^{(i)}/[1 + r_1r_2\exp(i\delta)] \quad (5-5)$$

相继两光束由光程差引起的相位差为

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda}nh\cos\theta \quad (5-6)$$

式中：r_1、r_2、t_1、t_2所表示的反射和折射系数如图5.7所示，薄膜的反射和折射系数分别为

$$r = [r_1 + r_2\exp(i\delta)]/[1 + r_1r_2\exp(i\delta)] \quad (5-7)$$

$$t = t_1t_2/[1 + r_1r_2\exp(i\delta)] \quad (5-8)$$

如果不计入薄膜的吸收损耗，得到薄膜的反射比和透射比分别为

$$\rho = |r|^2 = \frac{r_1 + r_2 + 2r_1r_2\cos\delta}{1 + r_1r_2 + 2r_1r_2\cos\delta} \quad (5-9)$$

$$\tau = \frac{n_G\cos\theta_G}{n_0\cos\theta_0}|t|^2 = \frac{n_G\cos\theta_G}{n_0\cos\theta_0}\frac{t_1t_2}{1 + r_1r_2 + 2r_1r_2\cos\delta} \quad (5-10)$$

可以看出

$$\rho + \tau = 1 \quad (5-11)$$

下面仅对反射情况加以讨论。正入射时，在薄膜两表面上的反射系数分别为

$$r_1 = \frac{n_0 - n}{n_0 + n} \quad (5-12)$$

$$r_2 = \frac{n - n_G}{n + n_G} \quad (5-13)$$

代入反射比公式，得到正入射时薄膜的反射比为

$$\rho = \frac{(n_0 - n_G)^2\cos^2\frac{\delta}{2} + \left(\frac{n_0n_G}{n} - n\right)^2\sin^2\frac{\delta}{2}}{(n_0 + n_G)^2\cos^2\frac{\delta}{2} + \left(\frac{n_0n_G}{n} + n\right)^2\sin^2\frac{\delta}{2}} \quad (5-14)$$



对于确定的 n_0 和 n_G，介质膜的反射比 ρ 是 n 和 δ 的函数，从而也是 n 和 nh 的函数。

当单层膜的 $n > n_G$，$nh = (2m+1)\lambda_0/4$ 时（m 为正整数），ρ 的值最大，极值为

$$\rho = \left(\frac{n_0 - \dfrac{n^2}{n_G}}{n_0 + \dfrac{n^2}{n_G}} \right)^2 \tag{5-15}$$

因此，可以让一束平行光以近似垂直的方向照射在薄膜样品的表面，同时测量从薄膜表面反射回来的反射光的强度。改变入射光波长，记录下当反射光最强时，入射光的波长，通过计算，得到薄膜的厚度，计算过程如下。

假如反射光强度在波长为 λ_1 和 λ_2（$\lambda_1 > \lambda_2$）连续出现两个最大值，可以根据这个条件列出方程组

$$nh = (2x+1)\lambda_1/4 \tag{5-16}$$

$$nh = (2y+1)\lambda_2/4 \tag{5-17}$$

$$y - x = 1 \tag{5-18}$$

解这个方程组，就可以得到薄膜厚度 h 的数值。

5.1.9　影响 TCO 薄膜性能的主要因素

1. 衬底温度的影响

1）衬底温度对薄膜结晶的影响

衬底温度的不同直接影响衬底表面吸附原子的迁移率、再蒸发和结晶状态，从而对薄膜的特性有很大影响。在较低的衬底温度下，衬底表面吸附原子的迁移率较低，外来分子或原子即使有较高的能量也容易被衬底迅速冷却，使其表面扩散长度大为减小，迁移成核困难，这样形成的薄膜表面较为粗糙，为多晶或非晶状态；另外，薄膜中晶界附近会吸附大量的氧原子，形成电子陷阱，降低载流子浓度。衬底温度过高，外来分子的吸附寿命缩短，Zn、Al 原子与 O 原子的结合速率小于 ZAO 分子分解的速率，则制得的薄膜表面锌富余而氧含量不足，就会引入大量的氧空位，导致薄膜的致密性差，晶粒趋向混乱，晶界势垒增大，载流子浓度降低，薄膜的表面也较为粗糙，为多晶甚至非晶状态；基片温度过高，掺入的铝原子会与氧结合成为 Al_2O_3，替位铝原子相对减少，薄膜内的载流子浓度也会减小，降低薄膜的导电能力。而在适当的衬底温度下，吸附原子的迁移率较大，原子能够迁移到合适的晶格位置成核，与衬底吸附力弱的原子将由于再蒸发过程而逸出表面，有利于生成表面致密、平整的薄膜，应力小，导电性能好；还会有利于晶界中吸附氧的脱附，减少晶界处缺陷数目，提高载流子浓度；另外，衬底温度高，薄膜晶化程度好，晶粒的增大会减少晶界散射，提高载流子迁移率。

2）衬底温度对薄膜电阻率的影响

衬底温度不但对制得薄膜的结晶特性有影响，对薄膜的电阻率也会有影响。薄膜结晶状态的好坏，直接影响薄膜电阻率的大小：结晶状态好，薄膜电阻率就小，反之就大。对于未掺杂的 N 型半导体材料 ZnO，载流子是由氧空位和锌填隙所形成的施主所提供的；掺有铝元素的 ZAO 薄膜中载流子的提供者除了上述两者之外，还有替位铝原子和填隙铝原子，而替位铝原子对薄膜的导电性能起着决定作用。因此，薄膜中氧空位、锌填隙和铝替位原子的数目越多，薄膜的导电性能越好，膜层电阻越小。另外，半导体薄膜材料的导电性能与薄膜的结

晶质量、c 轴取向密切相关。结晶状态好、c 轴取向一致的薄膜，薄膜内部的晶界和位错等缺陷就少，由此而引入的悬空键就少，俘获的载流子就少，薄膜的电阻率就低。

衬底温度过低时，沉积的薄膜中晶界附近吸附的氧离子较多，这些吸附离子成为电子陷阱，降低载流子浓度。提高衬底温度有利于吸附氧的脱附，降低吸附氧浓度和提高载流子浓度。如果衬底温度过高，虽然会使一部分氧原子脱附，增加氧空位，并加剧晶格热振动，使更多的锌原子脱离原位形成自填隙原子，但同时也会使薄膜中大量的铝离子被氧化成 Al_2O_3，减少替位铝原子，Al_2O_3还会散射载流子，降低载流子迁移率，降低薄膜的导电性能。

3）衬底温度对沉积速率的影响

在制备薄膜时，衬底温度对薄膜的沉积速率也会有影响。因为衬底温度会影响薄膜表面附近原子的反应活性、原子在衬底表面的迁移率和再蒸发速率，这些都会对薄膜的沉积速率产生影响。薄膜的沉积速率是随着温度的上升而逐渐下降的。温度的升高，虽然会增强衬底表面氧和锌、铝原子反应的几率，加快反应速率，提高分子在衬底表面的迁移率，并提高沉积原子与衬底的粘附系数，但是同时也增加了从衬底表面上热脱附的原子数目；而脱附原子数比温度提高得更快一些，所以沉积速率就会随着温度的升高而下降，有可能会在某一个更高的温度下达到最低，这时会存在一个动态的平衡，即单位时间内沉积在衬底表面的原子数等于从衬底表面脱附的原子数。

2. 反应气压的影响

1）反应气压对薄膜结晶的影响

溅射过程中，反应气压对制得的薄膜的结晶度也有一定的影响。在溅射过程中，反应气体中除了氩气之外，还要加入活性气体氧气，以使溅射原子与活性气体在基片上反应而生成化合物薄膜。反应室内的气压直接影响溅射出的原子的平均自由程，不同的气压，必然会造成溅射原子到达基片时所具有的动能不同，直接影响薄膜的结晶状态。

2）反应气压对薄膜沉积速率的影响

在其他反应条件不变的情况下，改变反应气压，实际上就是在改变反应室单位体积内的氧、氩原子数。单位体积内氩原子数目的变化，将影响单位时间内从靶上溅射出来的锌、铝原子的数目，对溅射出来的靶材原子的自由程和动能都会有影响；单位体积内氧原子数目的变化，将会对薄膜的成分和生长速率产生影响。在反应室气压比较低时，反应室内氩离子数目较少，单位时间从靶材表面溅射出来的锌、铝原子也少，反应室内氧原子的密度低，溅射出来的锌、铝原子与氧原子结合的几率也小。因此，单位时间沉积在衬底表面的 ZAO 分子就少，薄膜的生长就慢。而反应室内气压过高时，虽然有利于增加单位时间被溅射出来的靶材原子数，并提高与氧的结合几率，但同时也提高了与氩离子碰撞的几率，降低原子的动能，因此，薄膜的生长速率也不快。只有在一定的气压下，从靶材表面溅射出来的锌、铝原子，在经过与氩原子的碰撞之后，沉积在衬底表面，同时仍具有足够的动能成核长大，这时薄膜的沉积速率达到最大。

3. 氧氩流量比的影响

1）氧氩流量比对薄膜电阻率的影响

在溅射过程中，反应室内除了通入惰性气体氩气之外，还要通入氧气，氧与溅射出来的锌、铝原子反应，在衬底表面形成 ZAO 薄膜。很明显，改变氧氩流量比，将会改变反





应室中氧原子和氩原子的数量比，影响薄膜的结构状态，也会对薄膜的电阻率有影响。这是因为：在溅射电流一定时，单位时间内电离出的氩离子的数目是一定的，在电场的作用下，单位时间内到达靶上的氩离子的个数以及由氩离子溅射出的锌、铝原子的个数也可以看成是一定的。如果反应室内气压不变，则可以将反应室内气体分子的平均自由程视为恒定，那么单位时间内到达衬底的靶材原子数目也是一定的。再加上衬底温度不变，可以认为衬底附近氧原子活性也不变。当反应气氛中氧的含量相对减少时，溅射到衬底上的锌、铝原子与氧原子结合的几率就会相应降低，薄膜中就会出现缺氧的现象，从而增加氧空位，减少晶界吸附的氧原子个数，提高载流子浓度，降低薄膜的电阻率。反之，当反应气氛中氧气的含量较多时，薄膜中氧的含量就会相应增加，降低载流子浓度，提高电阻率。另外，氧的含量过多时，有可能使合金靶表面发生氧化，产生靶中毒的现象，使靶的导电性能变差，从而降低氩离子溅射的速率，严重时使靶的表面发生打火现象。

2）氧氩流量比对薄膜沉积速率的影响

在反应气压不变的条件下改变氧氩气体流量比，实际上就是在改变反应室内氧原子和氩离子的个数比。当氧的含量相对减少，而氩的含量相对增加的时候，由于氩含量的提高，将会增加单位时间内从靶材表面溅射出来的锌、铝原子数目，但同时也缩短了这些原子在到达衬底之前的平均自由程，降低了这些原子的动能；再加上氧原子含量的相对减少，单位时间内形成的 ZAO 分子数目减少，薄膜的沉积速率就低。当氧的含量相对增加而氩的含量相对减少时，单位时间溅射出来的锌、铝原子数目减少，因而单位时间内形成的 ZAO 分子也少，薄膜沉积速率也不高。只有在一个很狭窄的氧氩比范围内，薄膜的沉积速率才会达到最理想的数值。

4. 退火温度的影响

1）退火温度对薄膜结构特性的影响

适当的退火处理可以引起薄膜的重结晶，从而改善薄膜的结晶状态、改变薄膜的化学配比，有可能得到电阻率低的薄膜。第一，退火处理使薄膜的结晶质量得以改善，退火温度越高，薄膜的结晶质量越好。第二，退火处理使薄膜中的锌和氧的比例偏离了化学配比，薄膜中的氧含量相对减少，晶面间距 d 在退火之后有所增加，这是薄膜中锌和氧的比例偏离化学配比所致。在薄膜退火过程中，表面原子的蒸发速率得到提高，表面吸附的氧原子更容易从薄膜表面脱附出去，发生如下反应

$$ZnO = Zn^{2+} + 2e^{-1} + 0.5O_2 \uparrow$$

使得薄膜中的氧含量相对减少。

2）退火温度对薄膜电阻率的影响

退火处理对薄膜的电阻率同样也有一定的影响，在退火过程中，薄膜的晶化状态得到改善，化学配比发生改变，因此薄膜的电阻率也必将随之改变。

总之，经过退火处理后，薄膜的致密性、均匀性得到了改善，并增加了薄膜中的氧空位和填隙锌、铝原子的浓度，从而提高了薄膜的载流子浓度，薄膜的结晶状况以及 *c* 轴取向得到了一定改善，薄膜电阻率也有所降低。

5. ZAO 薄膜在酸溶液腐蚀前后表面形貌的变化

图 5.8 给出了制备的薄膜表面分别在酸溶液腐蚀前后的 SEM 照片，腐蚀液是 0.5% 的

HCl 溶液。可以看到：腐蚀前，薄膜实际上是由很多直径在十几到几十纳米的小颗粒构成的，排列很紧密；腐蚀后，薄膜的表面布满了深浅、大小不一的小坑，形成了绒面结构，这种绒面结构应用于太阳电池，可以有效提高电池对光的吸收。

ZAO 薄膜中的 ZnO、Al_2O_3会与 HCl 溶液发生反应，反应式如下

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2\text{（可溶于水）} + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3\text{（可溶于水）} + 3H_2O$$

当然，上面主要讲的是原理性的内容。对具体的工业生产，设备和工艺细节要根据具体情况做一些调整，还要添加一些前期工艺，一般有以下一些过程。

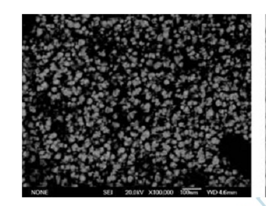
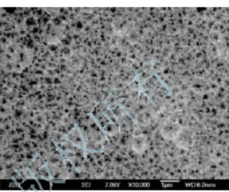



图 5.8　ZAO 导电膜在腐蚀前、后的 SEM 照片

首先对玻璃基板进行预处理，以便进行透明导电薄膜的生长。预处理包括玻璃基板装载、玻璃基板激光刻编号、玻璃基板边部研磨、玻璃基板初次清洗和玻璃基板检查。①将玻璃基板装载到传送带上，用激光刻编号；此编号为玻璃基板的唯一编号，在生产过程中有关此编号的信息将与编号一起被传输和处理。②对玻璃基板的各边棱角进行倒角研磨，去除尖锐的边角，以避免玻璃基板在生产过程中因边部棱角的尖锐造成破损和机器损坏。③玻璃基板初次清洗，去除玻璃基板表面的有机物和尘埃等颗粒。④玻璃基板检查，以检查出划伤、异物等缺陷，并对有缺陷的玻璃基板进行剔除。

然后，才是磁控溅射沉积透明导电 ZAO 薄膜。设备可以是星型设备、直线设备，也可以是其他形状的设备，各有利弊。无论哪种方式，都要先经过装卸载腔室。装卸载腔室一般分为两层，下层为内外界真空交换室，内外各有关闭门，从外界放入的玻璃基板水平进入后，在下层抽真空，然后由滑架将玻璃基板从下层放入上层，预热至合适温度。然后进入沉积腔室，对预热好的玻璃基板进行薄膜沉积。至于磁控溅射沉积室分几个腔室，几个磁控管和供能功率，根据设计要求而定。在整个生产过程中要对装卸载室、沉积室和玻璃基板移送室进行抽真空，以使各室保证合适的真空度。各室可以以独立真空泵抽取真空，也可以根据需要做一定连接。另外，对沉积腔产生的废气进行抽取，以保证化学反应稳定的进行；对沉积腔反应产生的废气进行燃烧和湿法处理，以保证废气对大气不产生污染。

5.2　硅薄膜太阳电池的生产

在制备好 TCO 薄膜后，下一步就是沉积硅薄膜做太阳电池了。第 2 章太阳电池分类部分已经介绍，硅薄膜太阳电池泛指以晶粒大小在几（十）个纳米到厘米级的硅薄膜为材料制备的太阳电池。根据制备工艺的不同，硅薄膜晶粒大小从非晶、纳晶、微晶到多晶。其



中，非晶硅太阳电池技术成熟并且已经工业化生产。

制备硅薄膜太阳电池的方法有电子回旋共振法、直流辉光放电法、射频辉光放电法、溅射法和热丝法等。其中，射频辉光放电法由于其低温过程(0～200℃)，易于实现大面积和大批量连续生产，现成为国际公认的成熟技术，已经应用于生产。

在非晶硅薄膜太阳电池材料研究方面，a-SiC 窗口层、梯度界面层、μC-SiC P 层等的研究，明显改善了电池的短波光谱响应。因为非晶硅太阳电池光生载流子的生成主要在 I 层，入射光到达 I 层之前部分被 P 层吸收，对发电是无效的。而 a-SiC 和 μC-SiC 材料比 P 型 a-Si 具有更宽的光学带隙，因此减少了对光的吸收，使到达 I 层的光增加；加之梯度界面层的采用，改善了 a-SiC/a-Si 异质结界面光电子的运输特性。材料方面的关键是硅薄膜的性能。

5.2.1 硅薄膜材料性能的表征

1. Raman 光谱

Raman 光谱仪作为一种光谱研究手段已经在固体材料中得到广泛的应用，Raman(拉曼)散射具有诸多优点，对样品无损伤、所需样品极少，并可以利用显微光路系统对样品进行微区检测，实验装置简便等。Raman 光谱仪的原理是光散射规律，是一种常见的光与物质相互作用的自然现象。散射分为弹性散射和非弹性散射两种，弹性散射指光波通过介质后，其方向发生改变，但频率仍保持不变，这种现象称 Rayleigh 散射；非弹性散射是指光与物质相互作用后，光波的传播方向和频率都发生了变化的现象。非弹性散射分为两种：Raman 散射和 Brillouin 散射。Raman 散射的频率变化在几个 3800cm^{-1}；Brillouin 散射光波的频率变化小于 1cm^{-1}。拉曼散射的实质是光子和散射物质中粒子或元激发之间的非弹性碰撞。散射光频率低于入射光频率的情况叫斯托克斯(Stokes)散射；而散射光频率高于入射光频率的情况叫做反斯托克斯(Anti-Stokes)散射。拉曼谱图用散射光能随拉曼位移的变化表示，通过峰的位置、强度和形状，反映功能团或化学键的特征振动频率，提供散射分子的结构信息。拉曼光谱通常用激光作为光源，这主要是因为激光光源的单色性很强，所激发出的拉曼谱线是相干光源，强度高，光束截面积小，任何尺寸、形状、透明度的样品，只要能被激光照射到，就可以直接用来测量，样品的需要量少，可以获得拉曼谱线宽度和精细结构的准确数值。固体的状态(非晶态或晶态)和结构(立方、四方等)有密切的关系，不同结构的固体有不同的晶格振动能量谱，其中包括一定的峰状结构，因此，拉曼光谱可以提供分子振动频率的信息，对材料的拉曼散射光谱进行分析是了解材料分子结构的主要手段。各种材料都有自己的特征谱线，对硅薄膜来说，如单晶硅 Raman 散射峰位于 520cm^{-1}处，而非晶硅 Raman 散射光谱显示两个不尖锐的宽峰，分别位于 150cm^{-1}处和 480cm^{-1}处，通常以较强的 480cm^{-1}散射峰作为非晶硅的 Raman 散射的标志。

2. X射线衍射

X 射线衍射分析的基础是布拉格公式，X 射线的位置决定于晶体的形状和大小，即决定于各晶面间距；而衍射的相对强度决定于晶体内原子的种类、数目及排列方式。每种晶态物质都有其特有的结构，当 X 射线通过结晶物质时，每一种晶体按其化学组成和晶体结构产生固有的衍射花样，它们的特征可以用各反射面网间距和反射线的相对强度来表征。

因此，对任何一种结晶物质，X 射线衍射数据是其晶体结构的必然反映，所以，可以根据它们来鉴别结晶物质的物相，即可以通过 X 射线衍射对晶相进行定性分析。X 射线与硅薄膜相作用，会产生衍射特征峰，Si(111)面是 Si 单晶的自然解理面，是一个为研究 Si 表面的合适晶面，在 28°处的特征峰代表(111)面的硅结晶峰，表明多晶硅薄膜的晶化情况。

3. 晶粒尺寸分析和晶化率分析

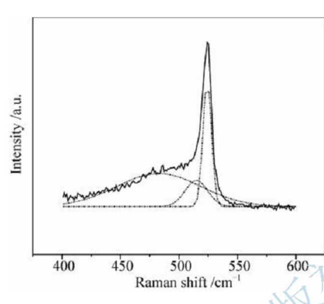


图 5.9　硅薄膜 Raman 光谱的三峰高斯拟合

晶粒尺寸大小一般根据谢乐公式计算，$G_{size} = k\lambda/(B \times \cos\theta)$。其中，$G_{size}$是平均晶粒尺寸，$k$ 为常数(通常取 0.9～1)，B 为衍射峰的半高宽，λ 为射线波长，θ 为相应衍射峰对应的衍射角的一半。

晶化率的计算通过对 Raman 谱进行三峰高斯拟合得到(如图 5.9 所示)。拟合的方法如图 5.9 所示，把 Raman 谱分解成 3 个峰，480cm^{-1}附近一个，I_a代表非晶相；520cm^{-1}附近一个，I_c代表晶相，510cm^{-1}～515cm^{-1}之间一个，I_m代表中间相，则晶化率可由公式

$$\chi_c = \frac{I_c + I_m}{I_c + I_m + \sigma I_a}$$

计算得到。其中，I_a、I_c、I_m分别代表非晶相峰、晶相峰和中间相峰的积分强度，σ 值取 1。

5.2.2　非晶硅太阳电池制备的基本方法

目前，晶硅薄膜电池的主要生产工艺是使用 PECVD 在 TCO 玻璃上生长非晶硅层(掺杂 B 的 P 层、本征层 I 层和掺杂 P 的 N 层)，然后再经过背电极真空溅射、模块制作等工艺。把硅烷(SiH_4)等原料气体导入真空度保持在 10～1000Pa 的反应室中，由于射频(RF)电场的作用，产生辉光放电，原料气体被分解，在玻璃衬底上形成非晶硅薄膜材料。此时，如果原料气体中混入硼烷(B_2H_6)即能生成 P 型非晶硅，混入磷烷(PH_3)即能生成 N 型非晶硅。仅仅用变换原料气体的方法就可生成 P－N 结，做成电池。为了得到重复性好、性能良好的太阳电池，避免反应室内壁和电极上残存的杂质掺入到电池中，一般都利用隔离的连续等离子反应制造装置，即 P、I、N 各层分别在专用的反应室内沉积。

PECVD 法是化学气相沉积方法的一种，它是在低压化学气相沉积过程进行的同时，利用辉光放电等离子体对过程施加影响的技术。在 PECVD 装置中，工作气压大约为 5～500Pa，电子和离子密度达 10^9～10^{12}个・cm^{-2}，平均电子能量达 1～10eV。

下面采用连续的分离反应室、沉积室共分为 P 室、N 室、I 室、J 室 4 室的 PECVD 仪器，其中，J 室为进样室，P 室为 P 层沉积室，N 室为 N 层沉积室，I 室为本征硅沉积室。当然，如果是工业生产，还要准备装卸载腔层(为玻璃基板进出 PECVD 的内外界真空交换室)和预热腔室(对玻璃基板进行均匀加热至合适温度，以便于工作腔室进行薄膜沉积)，这里为了方便主要讲解原理。图 5.10 为非晶硅太阳电池的制备。



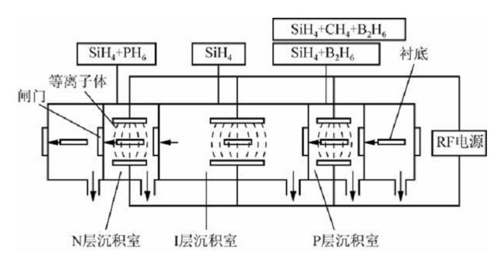


图 5.10　非晶硅太阳电池的制备

PECVD 装置结构图如图 5.11 所示。制备过程中 P 室、I 室、N 室保持较高的真空度，在这 3 室中均有上下两个极板用来电离混合反应气。下极板上有加热设备可以对衬底进行加热，并且可以升降以改变极板间距。进样室中有一个机械手，样品盘置于机械手的托槽之中，在封闭状态下由机械手送入进行沉积的反应室中。反应室下极板上有 4 根支撑针，将样品盘置于其上，然后缓慢将针收进极板中，样品盘便置于在反应室与进样室之间，由挡阀分隔。各室分别有一个机械泵和分子泵，在抽真空时是先用机械泵，再用分子泵。

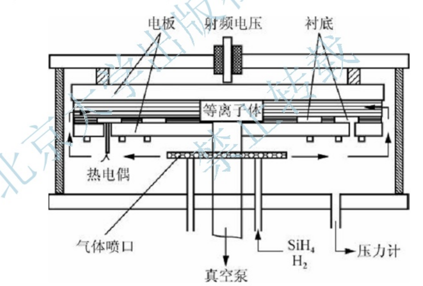


图 5.11　PECVD 装置结构图

将氢气、硅烷和硼烷气体带入沉积室，在高能等离子作用下，分离为硅原子与硼原子，硅原子与硼原子按照一定比例沉积到透明导电薄膜上，形成 P 型非晶硅层；同样，将氢气和硅烷气体带入沉积室，硅原子沉积到透明导电薄膜上，形成本征层 I 型非晶硅层；将氢气、硅烷和磷烷气体带入沉积室，形成 N 型非晶硅层。然后，使用磁控溅射设备生长背电极层薄膜，这样就可以制备 P－I－N 型太阳电池。

当然这个过程还包括远程清洗装置。因为进行长时间的沉积后，在腔室内的阳极等位置会沉积到非晶硅薄膜层，造成设备的效率降低，所以在使用一段时间后，就需要对沉积室进行一次清理，其原理就是利用在沉积室里电离 NF_3，与硅原子反应生成 SiF_4 气体，然后使用 Ar 气将其排出沉积室。

设备有独立的气路，用气动阀控制开关，并配有质量流量计可以直接观察气体流量。这样气路和沉积过程相分离，可以避免反应气体对仪器造成腐蚀。气体由一个喷洒头进入反应室中，在室中被电离、沉积。射频由射频功率仪控制，所以仪器又可称为 RF - PECVD。样品通过进样室依靠机械手向各个室内传递，这样既保证了反应室的清洁又可使样品在各室中依次沉积，避免了样品在外界造成污染，可制备 P - I - N 型太阳电池，也可制备多级太阳电池。

生产高效硅薄膜太阳电池的关键是制备优质硅薄膜，这些要通过控制沉积及外部条件完成。

5.2.3 影响硅薄膜性能的主要因素

1. H_2稀释的影响

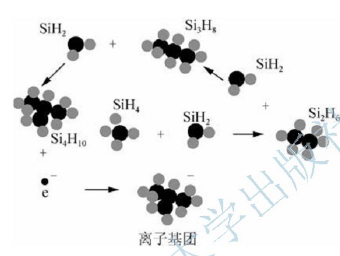


图 5.12　SiH_2引起的聚合反应

H_2可以从几个方面影响薄膜的晶化状态。在气体反应过程中，SiH_4分解生成 SiH_3 和 SiH_2 等粒子，如图 5.12 所示，SiH_3是薄膜的主要生长粒子，而 SiH_2却对薄膜的质量有害，因为 SiH_2 可以和 SiH_4 进行聚合反应生成 Si_2H_6，SiH_2逐步和生成物反应生成 Si_nH_{2n+2}，最终形成粉末[20]。粉末为红色，成分为非晶，这些粉末掉落到薄膜表面，不易破碎，不易迁移，影响薄膜的晶化效果和均匀性。H_2与 SiH_2的反应可以减少 SiH_2，并且重新生成可以用于反应的 SiH_4。在形核期，H 粒子对弱 Si - Si 进行轰击生成 H - Si 复合悬键，产生压应力，促进成核[21]。在外延生长期，H 粒子轰击硅膜表面处于张弛状态的不规则 Si - Si 键，并传递一定的能量使其重新组合成稳固的键，使薄膜趋向规则的结晶状态生长[22]。

正是因为 H_2增强了晶化的作用，薄膜的有序性提高，使得薄膜的暗电导率提高，但大大减小了薄膜的沉积速率。

2. 沉积温度的影响

沉积温度对薄膜的结晶状态影响很大。沉积温度过低，生长粒子 SiH_3具有较低的表面活性，不容易扩散到能量最低的位置成键而结晶。在较高温度下，生长层内的 Si 原子也具有较大的活性，迁移结晶的能力也增强。此外，前面所提到的 SiH_2聚合反应是放热反应，温度升高会降低其反应速率，阻止不容易扩散的大团簇或粉末的形成。但温度的进一步提高会使薄膜表面的 H 释放，将降低生长粒子 SiH_3的扩散能力。因此，温度对薄膜结晶状态的影响存在极值点。

3. 射频功率的影响

射频功率增大，就有更多的高能电子撞击 H_2生成高能的 H，这些大量的高能 H 可以





对样品表面进行充分覆盖和对不规则 Si－Si 键进行充分的规则重组，而且此时生成的 SiH_3 的能量也比较高，有利于它的表面扩散，这都会促进样品的晶化。如果射频功率进一步增大会使 SiH_4 发生分解，生成的 SiH_3 减少而 SiH_2 增多（分解为 SiH_3 和 SiH_2 所需的能量分别为 8.75eV、9.47eV），不利于薄膜的生长和晶化。在射频功率较大的时候离子能量很高，将对薄膜进行过强的轰击，特别是那些大质量的离子，将对薄膜的晶化造成损害。以上说明射频功率对薄膜晶化的影响也存在最佳极值点。

在具体的、大规模的工业生产中，设备的规模和设计要经过中试等过程重新设计，如腔室的个数和形状等，当然，其基本原理不变。在工业生产中也要加上一些工艺：和生产 TCO 薄膜一样，需要加入装卸载腔室，为玻璃基板进出 PECVD 的内外界真空交换；加入预热腔室，能够对玻璃基板进行均匀加热；对玻璃基板进行预热至合适温度，以便于工作腔室进行薄膜沉积；还要加入废气处理装置，对沉积腔反应产生的废气进行燃烧和湿法处理，以保证废气对大气不产生污染；加入远程清洗装置，对沉积室进行远程清理，由于进行长时间的沉积后，在腔室内的阳极等位置会沉积到非晶硅薄膜层，造成设备的效率降低。

另外还需要激光划线设备。使用不同波长的激光对附着于玻璃基板表面的透明导电薄膜层、P、I、N 层非晶硅、微晶硅层和背电极 ZnO 层进行刻蚀，分隔出各个独立的电池区。一般情况下，激光头在设备上方安装，刻蚀目标基板下方有吸收装置，刻蚀的结果在玻璃板上产生了一定宽度的间隔。基板固定在工作台上进行 Y 轴向移动，激光头在横梁上进行 X 轴向移动，使用压爪对玻璃基板的四边进行固定，在玻璃基板的中间使用细梁对玻璃基板进行支撑，支撑的位置避开划线的位置。激光划线的波长为：对 ZAO 层进行刻蚀使用 1064nm 波长的激光；对 P、I、N 层非晶硅进行刻蚀使用 532nm 波长的激光。

最后，使用磁控溅射设备生长背电极薄膜，使用边部研磨设备对电池边部绝缘区域的薄膜层进行研磨去除。

上面是一般的生产原理和过程，不同的公司可能在具体情况下有不同的选择，这些设备中的一些国内就能生产。例如，武汉某公司就可以生产激光刻膜设备；另外在溅射靶材方面，常州某公司也可以生产。在这些生产过程中关键的因素是薄膜的质量。在生产薄膜的工艺参数中可以看出，硅烷、硼烷、磷烷、氢气稀释比例、射频功率、沉积温度，甚至沉积室的体积和形状等都会影响到薄膜的结晶状态。对不同的设备可以摸索出优化的工艺参数，做出优质的非晶硅太阳电池。

5.2.4 非晶硅太阳电池的结构

非晶硅太阳电池最常采用的是 P－I－N 结构，而不是晶硅太阳电池的 P－N 结构。这是因为轻掺杂的非晶硅的费米能级移动较小，如果两边都是轻掺杂的或一边是轻掺杂，另一边是重掺杂，则能带弯曲较小，电池的开路电压受到限制；如果直接用重掺杂的 P^+ 和 N^+ 材料形成 P^+-N^+ 结，那么，由于重掺杂非晶硅材料中缺陷态密度较高，少子寿命低，电池的性能会很差。因此，通常在两个重掺杂层中淀积一层未掺杂的非晶硅 I 层作为有源集电区。

非晶硅太阳电池内光生载流子主要产生于未掺杂的 I 层，与晶硅太阳电池中载流子主要由于扩散而移动不同，在非晶硅太阳电池中，光生载流子主要依靠太阳电池内电场作用做漂移运动。在非晶硅太阳电池中，顶层的重掺杂层的厚度很薄，几乎是半透明的，可以使入射光最大限度地进入未掺杂层并产生自由的光生电子和空穴。而较高的内建电场也基

本上从这里展开，使光生载流子产生后立即被扫向 N^+ 侧和 P^+ 侧。在单结非晶硅太阳电池中，利用微晶硅来做掺杂层的电池结构也是较为常用的一种。微晶硅有较高的掺杂效率，在同样的掺杂水平下，其费米能级远离带隙中央的程度比非晶硅高。另一方面，微晶硅的带隙不会因为掺杂而有明显的降低，因此用微晶硅做太阳电池的接触层，既可减小串联电阻，也可增加开路电压，是理想的 N^+ 或 P^+ 材料。

在增加长波响应方面，采用绒面 TCO 膜、绒面多层背反射电极(ZnO/Ag/Al)和多带隙叠层结构。绒面 TCO 膜和多层背反射电极减少了光的反射和透射损失，并增加了光在 I 层的传播路程，从而增加了光在 I 层的吸收。多带隙结构中，I 层的带隙宽度从光入射方向开始依次减小，以便分段吸收太阳光，达到拓宽光谱响应、提高转换效率的目的。

1. 单结非晶硅异质结电池

非晶硅太阳电池内光生载流子的生成主要在 I 层，入射光在到达 I 层之前，一部分被掺杂层所吸收。因为对于非晶硅材料，掺杂将会使材料带隙降低，造成对太阳光谱中短波部分的吸收系数变大。研究表明，即使掺杂层厚度仅有 10nm，仍会将入射光的 20% 左右吸收掉，从而削弱了电池对短波光的响应，限制了短路电流的大小。为了减少入射方向掺杂层对光的吸收，以使到达 I 层的光增加，人们提出了单结非晶硅异质结太阳电池结构。

图 5.13　目前硅薄膜太阳电池的类型和效率

图 5.14　双结硅薄膜太阳电池的结构

所谓单结非晶硅异质结太阳电池，是指在迎光面采用宽带隙的非晶碳化硅膜来代替带隙较窄的非晶硅做窗口的结构。利用宽带隙的非晶碳化硅膜可以明显改善太阳电池在短波区域的收集效率。利用宽带隙材料做成异质结结构，不仅可以通过窗口作用提高短路电流，还可以通过内建电势的升高提高开路电压。因为在 P 层中加碳，能隙变宽，P、I 两层中的费米能级的相对位置被相应拉开，因而有利于提高内建电势。在非晶硅太阳电池的发展过程中，转换效率的一次幅度较大的提高就是用 P 型非晶碳化硅膜代替 P 型非晶硅的结果。对于带隙为 1.7eV 左右的 I 层，要求 P 层材料的带隙最好在 2.0eV 左右。当非晶碳化硅膜中碳的成分比在 20% ~30% 时，就能满足这一要求，而且并没有给电池的制造工艺增加多少麻烦，而电池的性能却得到很大改善。

2. 非晶硅叠层电池

对于单结太阳电池，即便是用晶体材料制备的，其转换效率的理论极限一般在 AM1.5 的光照条件下也只有 25% 左右。这是因为太阳光谱的能量分布较宽，而任何一种半导体只能吸收其中能量比自己带隙值高的光子，其余的光子不是穿过电池被背面金属吸收转变为热能，就是将能量传递给电池材料本身的原子，使材料发热，这些能量都不能通过产生光生载流子转变成电能。不仅如此，这些光子产生的热效应还会升高电池工作温度而使电池性能下降。

由于太阳光谱的能量分布较宽，主要部分由 0.3 ~ 1.5μm 的波长范围组成。现有的任何一种半导体材料都只能吸收能量比其能隙值高的光子，即只能在有限的波段转换太阳能量，故单结太阳电池不可能完全有效地利用太阳能。采用分波段利用太阳能光谱的叠层电池结构则是有效提高光电转换效率的有效方法之一。在提高叠层电池效率方面还采用了渐变带隙设计、隧道结中的微晶化掺杂层等，以改善载流子收集。

为了最大程度地有效利用更宽波长范围内的太阳光能量，人们把太阳光谱分成几个区域，用能隙分别与这些区域有最好匹配的材料做成电池，在沉积过程中加入适当比例的其他杂质如锗等，改变硅薄膜能隙宽度，使整个电池的光谱响应接近于太阳光光谱，具有这样结构的太阳电池称为叠层电池。同时由于各个子电池是串联在一起的，总的开路电压比单个电池高很多，因而有可能大幅度提高转换效率。

叠层电池的转换效率主要受光生电流的限制，因此，叠层电池设计和实现的关键问题是合理选择各子电池 I 层的能隙宽度和厚度，以获得最佳电流匹配，使转换效率最大。同时也要控制各个掺杂层的厚度，以减少其对入射光子的吸收，也减少光生载流子在这些缺陷密度较高的薄层中的复合损失。

非晶微晶硅双结太阳电池是现在工业化生产的叠层薄膜太阳电池，是在制备的非晶硅 P、I、N 层单结太阳电池上再制备一个或多个微晶甚至多晶 P、I、N 层子电池。叠层太阳电池提高转换效率、解决单结电池不稳定性的关键问题在于：它把不同禁带宽度的材料组合在一起，提高了光谱的响应范围；另外，因为微晶甚至多晶的存在提高了稳定性。

为减小串联电阻，通常用激光器将 TCO 膜、非晶硅膜和铝电极膜分别切割成条状，国际上采用的标准条宽约 1cm，称为一个子电池，用内部连接的方式将各子电池串连起来，因此集成型电池的输出电流为每个子电池的电流，总输出电压为各个子电池的串联电压。在实际应用中，可根据电流、电压的需要选择电池的结构和面积，制成非晶硅太阳电池。

需要提及的是集成型非晶硅太阳电池，它是由若干分立小电池组合而成的，类似于太阳电池组合板。不过它与太阳电池组合板并不完全相同，其分立电池并非完全独立，而是共用一块衬底。实际上，它们原本是一个整体，是用光刻技术将它们组合而成的大面积太阳电池。这是因为所谓的电池尺寸效应：太阳电池的转换效率会随着面积的增大而衰减。引起这个效应的原因是：①电池材料的横向不均匀性引起的旁路电导随面积的增大而增大；②透明电极的横向电阻引起的串联电阻也随面积的增大而增大。通过制成集成型太阳电池可以有效避免电池尺寸效应的影响。对一块有确定面积的集成电池衬底，其集成度越高，单个电池的面积就越小，整个透明电极的功率损耗也就越小，但有效电池面积的损失就越大，因此，将大面积电池分割为小面积电池必存在最佳值。

5.2.5 工业化非晶硅太阳电池的生产设备

大规模工业化生产就是在上面原理的基础上根据生产节拍增加有关设备，例如，某公

司提供的产品尺寸为1.1m×1.3m的硅薄膜电池生产线，前玻璃板类型为外购TCO玻璃，具体情况见表5－2。

表5－2　硅薄膜电池生产线

产 品 类 型	非晶硅单结	非晶硅/微晶硅叠层
产品转换效率	6.5%	9.5%
主要设备	1台PECVD 1台MOCVD 1台PVD 4台Lasers	2台PECVD沉积非晶硅层 4台PECVD沉积微晶硅层 1台MOCVD 1台PVD 4台Lasers
年产能/MWp	26	38

PECVD完成薄膜太阳电池最主要的P、I、N层，以及背电极反射膜ZnO的沉积。PECVD共有7个腔室，一个装卸载腔室，一个P层沉积室，一个MOCVD室，另外4个为I、N层沉积室。各腔室结构相似，分为上下两层，下腔室完成玻璃板的装卸载，上腔室完成预热，之后进行P、I、N层的沉积，根据P、I、N层沉积速度及厚度的不同，设计6个P、I、N层沉积室，最后有一个MOCVD腔进行ZnO反射膜的沉积。

沉积的过程为：TCO玻璃板通过门进入腔室，放置在喷枪上，支架上升与喷枪齐平，同时支架作为负极使用，混合气体通过气体伺服系统由Ar气体带入腔室中，通过旋转喷头(正电极)均匀地分布于腔室内，RF将腔室内气体电离，并沉积于放置在支架上的玻璃板上，完成沉积，沉积结束后，气体伺服系统通入工程气体H_2，再将其电离，产生H离子，使残留在玻璃基板上的电荷释放，这样玻璃基板与支架分离开。然后将支架下降，打开腔门，由真空机器人将玻璃板取出。通入H_2的目的是产生H离子，避免玻璃板与支架粘贴紧密，下降时将玻璃板压碎。

由于进行长时间的沉积后，在腔室内其他位置会沉积到硅，造成设备的效率降低，因此在使用一段时间(大约五六天的时间)后就需要对沉积室进行一次远程清理，其方法就是利用在沉积室里电离NF_3，与硅原子反应生成SiF_4气体，然后使用Ar气将其排出沉积室。

关于设备布局，不同公司会有不同的设计，上面讲的多用星型结构，也有公司的PECVD为链接式结构，各反应腔室在传送腔的一侧，传送腔中有移送小车搬运玻璃基板。每一个反应腔中只沉积一种薄膜(如P层、I层等)。一个PECVD中有反应腔室、装载腔室和卸载腔室。中间传送腔有一台小车对玻璃基板进行搬运，小车上有两个玻璃基板位，一进一出。在传送腔、装载腔和反应腔中均有加热装置对玻璃基板进行加热，以保证玻璃基板的均匀稳定。每个反应腔均有一套独立的真空泵系统和反应射频发生器系统。这样设计的优点是每个腔室均可以单独停止检修；缺点是传送腔体积大，真空抽取时间长。当然，还有其他的设计方式。

虽然技术路线大同小异，但是不同公司的沉积工艺参数不同。在生产设备的选择中要考虑价格、性能和未来的改进空间等因素。

上面生产线制作出来的非晶硅薄膜太阳电池原片，安装电极引线，与背玻璃板黏合在一起，再加上接线盒组成一个非晶硅薄膜太阳电池组件。这一工艺的主要设备有电极排列机、EVA膜供给铺设设备、玻璃板装载设备、层压机、高温高压釜、接线盒安装设备等。



关于非晶硅太阳电池电性能的测试方法，从原则到具体程序都和单晶硅、多晶硅太阳电池电性能测试相同，但必须注意选用恰当的、专用于非晶硅太阳电池测试的非晶硅标准太阳电池来校准辐照度。否则，将会得到毫无意义的测试结果。当然，如果所选用的测试光源十分理想，那么，即使用单晶硅标准太阳电池校准辐照度也能获得正确的结果。在自制太阳模拟器的情况下，用于非晶硅太阳电池电性能测试的光源应尽可能选用波长在0.3～0.8 μm范围。

与晶硅太阳电池相比，非晶硅薄膜太阳电池有以下优点。①生产耗能少。非晶硅电池的制作需200℃左右，能耗少，而制作单(多)晶硅电池一般需要1000℃以上的高温。②价格低。非晶硅具有较高的光吸收系数，特别是在0.3～0.75μm的可见光波段，它的吸收系数比单(多)晶硅要高出一个数量级。因而它比单(多)晶硅对太阳能辐射的吸收率高40倍左右，用很薄的非晶硅膜(约1um厚)就能吸收90%有用的太阳能。这是非晶硅材料最重要的特点，也是它能够成为低价格太阳电池的最主要因素。③使用灵活。可以设计成各种形式，利用集成型结构，可获得更高的输出电压和光电转换效率。非晶硅的禁带宽度比单晶硅大，随制备条件的不同约在1.5～2.0eV的范围内变化，这样制成的非晶硅太阳电池的开路电压高，并且可以做成叠层电池，获得更高的输出电压和光电转换效率。④适合工业生产。非晶硅薄膜太阳电池制作工艺简单，可连续、大面积、自动化批量生产。与硅体太阳电池不同，硅薄膜太阳电池直接在衬底上沉积薄膜电池，不需要像硅体太阳电池一样专门进行层压封装，一条生产线就可以连续生产出能应用的太阳电池组件。⑤原材料成本低。薄膜太阳电池材料消耗低，可在低成本基板上制作。薄膜材料是用硅烷等的辉光放电分解得到的，原材料价格低。它几乎可以沉积在任何衬底上，包括廉价的玻璃衬底，并且易于实现大面积化，薄膜电池的最大机遇是在建筑上的应用，包括商业、工业和住宅市场。⑥方便建筑一体化。由于薄膜技术固有的灵活性，能够以多种方式嵌入屋顶和墙壁，将电池集成到建筑材料，有着极大的降低成本的潜力。⑦非晶硅太阳电池是弱光电池，可以应用在如计算器、手表等在荧光下工作的微功耗电子产品。⑧不易受温度影响。在户外较高的环境温度下，晶硅太阳电池性能会发生变化，取决于当时的温度、光谱以及其他相关因素。但由于非晶硅太阳电池比晶硅电池具有相对较小的温度系数，更不易受温度的影响。

由于非晶硅没有晶体硅所需要的周期性原子排列，可以不考虑制备晶体所必须考虑的材料与衬底间的晶格失配问题。因而它几乎可以沉积在任何衬底上。玻璃是良好的衬底，它有以下优点：优良的透光性；具有一定的强度，可以耐一定的高温；成本低廉；特别是它可以作为建筑材料，它的美观是其他材料无法比拟的。

但是，直接沉积的硅薄膜主要是非晶硅，做成的非晶硅电池存在衰减现象，直接影响它的实际应用。可以设想，随着研究的深入，更多高效、低成本的硅薄膜太阳电池会不断出现。

习　　题

一、填空题

(1) 太阳电池对TCO镀膜玻璃的性能要求有：________、________、________、________和________。

(2) 最常采用的非晶硅太阳电池的结构是________。

（3）太阳光谱中的能量分布较宽，主要部分由________的波长范围组成。

二、名词解释

TCO 薄膜　PECVD 法　单结非晶硅异质结太阳电池　叠层薄膜太阳电池　电池尺寸效应

三、问答题

（1）与 ITO 薄膜相比，ZAO 薄膜有哪些主要优势？

（2）简述目前制备 ZAO 导电膜的方法。

（3）磁控溅射工艺制备 ZAO 导电膜的原理是什么？

（4）与传统的真空蒸镀法相比，磁控溅射的优、缺点是什么？

（5）详细介绍影响 TCO 薄膜性能的主要因素。

（6）在 PECVD 法生长硅薄膜时有哪些主要影响因素？

（7）为什么非晶硅太阳电池最常采用的是 P－I－N 结构？

本章参考文献

[1] Chopra K L, Major S, Pandya D K. Transparent Conductors－A Status Review[J]. Thin SOlid Films, 1983, 102: 1－46.

[2] Minami T, Nanto H, Sato H, Takata. Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminum－doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1988, 164: 275－279.

[3] Ghosh S, Sarkar A, Chaudhuri S, *et al.* Grain boundry scattering in aluminium－d0ped ZnO films[J]. Thin Solid Films, 1991, 205: 64－68.

[4] Islam M N, Ghosh T B, Chopra K L, *et al.* XPS and X－Ray diffraction studies aluminium－doped zinc oxide transparent conducting films[J]. Thin Solid Films, 1996, 280: 20－25.

[5] Sernelius B E, Berggren K F, Jin Z C, *et al.* Bandgap tail0ring of ZnO by means of heavy Al doping[J]. Physics Review B, 1988, 37(17): 10244－10247.

[6] Zafar S, Ferekides C S, Morel D L. Characterization and analysis of ZnO: Al deposited by magnetron sputtering[J]. Vac Sci Technol, 1995, A13(4): 2177－2182.

[7] Igasaki Y, Ishkawa M, Shimaoko G. Some properties of Al－doped ZnO transparent conducting films prepared by rf reactive sputtering [J]. Appl Sur Science, 1988, 33/34: 926－933.

[8] Wendt R, Ellmer K. Thermal power of substrate during ZnO: Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system [J]. Applied Physics, 1997, 82(5): 2115－2122.

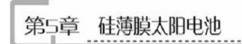
[9] Ki Cheol Park, Dae Young Ma, Kun HoKim. The physical properties of Al－doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1997, 305: 201－209.

[10] KluthO, Rech B, Houben L, *et al.* Texture etched ZnO: Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells [J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 247－253.

[11] Schuler T, Agerter M A. Optical, Electrical and structural properties of sol－gel ZnO: Al coatings[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 125－131.

[12] Tang W, Cameron D C. Aluminium－Doped zinc oxide transparent conductors deposited by the Sol－gel process[J]. Thin Solid Films, 1994, 238: 83－87.

[13] Aktuaruzzman A F, Sharma G L, Molhatra L K. Electrical, optical and Annealing characteristics of ZnO: Al films prepared by spray pyrolisis[J]. Thin Solid Films, 1991, 198: 67－74.




[14] 陈猛. 透明导电氧化物半导体薄膜的制备、物化结构及其光学、电学特性研究[D]. 中国科学院金属研究所博士学位论文，1999，6.

[15] 裴志亮. 透明导电薄膜 ZnO：Al 的制备、组织结构及光电特性的研究[D]. 中国科学院金属研究所硕士论文，2000，6.

[16] Chen M, Pei Z L, Wang X, *et al.* Structural, Electrical, optical Properties of Transparent oxide ZnO：Al Films Prepared by Magnetron Reactive Sputtering[J]. Vac Scitechnol, 2001, A19(3)：963－970.

[17] 裴志亮，谭辉，陈猛，等. 透明导电氧化物 ZnO：Al(ZAO)薄膜的研究[J]. 金属学报，2000，36(1)：72－76.

[18] 陈猛，白雪冬，黄荣芳，等. 柔性基片上 In_2O_3 和 ZnO：Al 薄膜的制备及其光学、电学特性的研究[J]. 金属学报，1999，35(4)，443－448.

[19] 江键，巴德纯，闻立时. ZnO：Al 的制备和工艺参数对其电阻率的影响[J]，真空，2000，(6)：24－28.

[20] Akihisa Matsuda, Madoka Takai, Tomonori Nishimoto, et al. Control of plasma chemistry for preparing highly stabilized amorphous silicon at high growth rate[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 78：3－26.

[21] Michio Kondo, Hiroyuki Fujiwara, Akihisa Matsuda. Foundamental aspects of low－temperature growth of microcrystalline silicon[J]. Thin Solid Films, 2003, 430：130－134.

[22] Akihisa Matsuda. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas[J]. Thin Solid Films, 1999, 337：1－6

[23] R. Dewarrat, J. Robertson. Surface diffusion of SiH_3 radicals and growth mechanism of A－Si：H and microcrystalline Si[J]. Thin Solid Films, 2003, 427：11－15

[24] T. Kitagawa, M. Kondo, A. Matsuda. In situ Observation of low temperature growth of crystalline silicon using reflection high－energy electron diffraction[J]. Journal of Non－Crystalline Solids, 2000, 266－269：64－68

[25] 靳瑞敏. 中温制备多晶硅薄膜及相关理论问题的探讨[D]. 郑州大学博士论文，2007.

[26] 段启亮. ZAO(掺铝氧化锌)导电膜的制备及特性研究[D]. 郑州大学硕士论文，2005.

[27] 李瑞. 多晶硅薄膜制备工艺研究[D]. 郑州大学硕士论文，2005.

第6章

薄膜生长中的量子态现象

用 PECVD 法在玻璃上生长优质硅薄膜，是提高硅薄膜太阳电池性能的关键，生长优质硅薄膜，有赖于对薄膜生长机理更为深入的研究。

6.1 现有几种主要的薄膜生长理论

制作硅薄膜的第一步是气相沉积——硅烷氢热分解，其沉积的微观过程如图 6.1 所示。

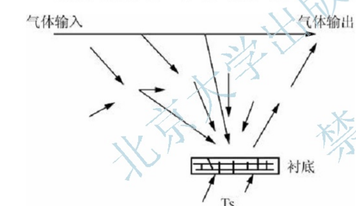


图 6.1 PECVD 过程中的微观过程

一般情况下，在气压一定时，沉积情况主要取决于衬底温度、氢稀释比和射频功率等工艺参数。由于沉积膜层表面吸附着大量的氢原子，不利于 Si∶H 膜层的形成，因此在生长过程中必然伴随着脱氢过程的发生，它直接关系到硅晶核的形成、分布、大小以及膜层生长速率。SiH_x 的表面吸附速率以及表面粘附系数的大小是表面化学反应中的两个重要参数。生成膜中的最后氢含量取决于表面层中氢的释放以及表面同反应基吸附之间的细致平衡过程[1]。然后，根据需要进行二次晶化。

1. 薄膜沉积的 3 种基本模式[2,3]

现有对这一过程的解释有以下几种。

1） 二维生长（Frank - Vander Merwe）模式

衬底上形成许多二维晶核，晶核长大后连接成单原子层，铺满衬底后继续上述过程，一层一层地生长。

2） 三维生长（Volmer - Weber）模式

衬底上形成许多三维的岛状晶核，岛状晶核长大后形成表面粗糙的硅膜。

3） 单层二维生长后三维生长（Stranski - Krastanov）模式

处于前两者之间，先形成单层膜后，再进行岛状生长。这种模式一般发生在二维生长后



膜内出现应力的情况下。薄膜的生长根据所生长材料和衬底材料是否相同可分为同相外延和异相外延两种。同相外延时在衬底上的原子团簇可以有多种组态，在温度较高、原子容易迁移时，多种组态会趋向一个最稳定的原子组态。一层密排时成键数总是大于双层密排时的成键数，这是一层密排时能量上有利的主要原因。随着沉积原子数的增大，一层密排组态和双层密排组态的能量降低值的差别也逐渐增大。所以同相外延时最稳定的生长模式是单层生长而不是多层的岛状生长。随着沉积原子数增多，一层密排组态的能量和双层密排组态的能量差别也不断增大，因此同相外延并且温度较高时，薄膜以单层排列为最稳定的组态，其生长模式为二维生长。继续二维生长时应变能显著增大，不得不转向三维岛状生长。

异相外延(A 原子沉积到 B 衬底上外延)的情况不同，从能量上看，异相外延既可以逐层生长，也可以岛状生长，主要取决于 A - B 键能和 A - A 键能的大小。如果 A - B 键能大于A - A 键能，有利于逐层生长，反之，如 A - A 键能显著大于 A - B 键能，则有利于岛状生长。

2. 氢化非晶硅的生长[4]

该模型主要研究 SiH_x的变化情况。到达膜生长面的 SiH_3原子团在表面扩散过程中，吸收吸附在表面上的成键氢，形成 SiH_4，在表面留下悬键，生长基形成。另一个 SiH_3朝着悬键基扩散从而获得该键基，构成 Si - Si 键。一部分 SiH_3的联合体发生反射，另一部分 SiH_3吸附表面。SiH_3的存留部分以以下途径改变形状：①SiH_3吸收附着在表面的成键氢形成 SiH_4，或者两个 SiH_3原子团在表面相撞形成 Si_2H_6；②表面扩散的 SiH_3粘附在悬键基上，形成 Si - Si 键。

3. 氢化微晶硅的生长[5~9]

如图 6.2 所示，在气体反应过程中，SiH_4分解生成 SiH_3和 SiH_2等粒子，SiH_3是薄膜的主要生长粒子，而 SiH_2却对薄膜的质量有害，因为 SiH_2可以和 SiH_4进行聚合反应生成 Si_2H_6，SiH_2逐步和生成物反应生成 Si_nH_{2n+2}，最终形成粉末，粉末为红色，影响薄膜的晶化效果和均匀性。H_2与 SiH_2的反应可以减少 SiH_2，并且重新生成可以用于反应的 SiH_4。在成核期，H 粒子对弱 Si - Si 键进行轰击，生成 H - Si 复合悬键，产生压应力，促进成核。

1) H 表面扩散模式(Surface - Diffusion Model)

如图 6.3 所示，这两种行为加强了前沉积物(SiH_3)的表面扩散。结果吸附在表面上的 SiH_3可以找到能量上最适宜的状态，导致原子有序的排列结构(成核)。成核后，伴随加强了的 SiH_3表面扩散，发生了取向晶化生长过程。

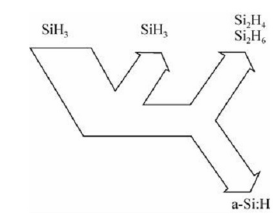


图 6.2 氢化非晶硅的生长

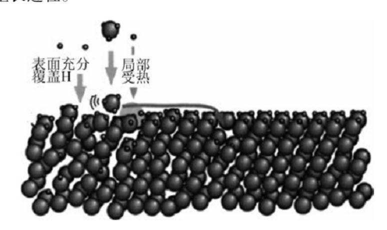


图 6.3 H 表面扩散模式

2）H 蚀刻模式(Etching Model)

随着氢稀释比的增大，表面生长速率下降，到达膜生长面的氢原子破坏了 Si－Si 键，弱键优先进入非晶框架结构，致使弱成键的硅原子移向另一个硅原子。这种状态被一个新的前沉积物(SiH_3)取代，产生了坚固的 Si－Si 键，从而产生了有序结构。在外延生长期，H 粒子轰击硅膜表面处于张弛状态的不规则 Si－Si 键，并传递一定的能量使其重新组合成稳固的键，使薄膜趋向规则的结晶状态生长，这一过程被称为 H 刻蚀模式，如图 6.4 所示。

3）H 化学退火模式(Chemical－Annealing Model)

在氢等离子体处理中，许多氢原子弥散在次表面(生长区)，次表面具有足够多的氢原子，而又没有明显的硅原子移动的弹性框架，从而使非晶框架发生结晶。H 可以渗透到几个分子层的厚度，使这一区域变得松散，Si 原子所受束缚变小，同时还吸收 H 传递的能量，活性大大增强，如图 6.5 所示。

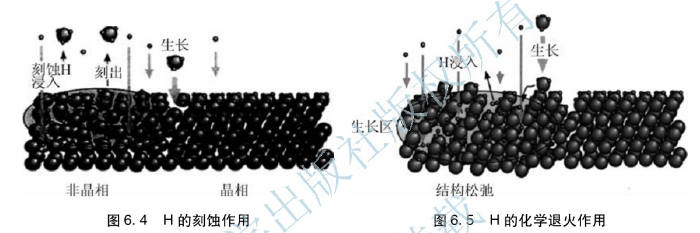


图 6.4　H 的刻蚀作用　　　图 6.5　H 的化学退火作用

4. 逐层生长模型[10]

逐层技术是生长多晶硅的重要手段，先沉积成厚度小于 10nm 的非晶硅层，再把这些层暴露于氢原子流中，非晶硅层便很快变成晶硅。这样依次重复沉积和暴露两个过程，就形成了富含晶硅结构的厚膜。在沉积过程中制得了非晶硅，然后在氢暴露过程中，非晶相转变为结晶相。此模式假设从非晶相到结晶相的相变发生在生长面下几纳米的厚度范围内。

5. Fortmann 和 Shimizu 提出的非晶相到晶相转化的新模型[11]

在这种模型中，氢原子是这样促使结构转化的：氢原子流弥散到几纳米的深度，这时氢原子破坏了 Si－Si 键，结成 Si－H 键。这些无数的 Si－H 键和一小部分 Si－Si 键以及悬键造成了一种类液态，在这种状态下，硅原子的运动能力比在非晶态和结晶态下有所加强。类液态可能因卤族元素如 F 的出现而稳定。当温度上升时，类液态转变成为硅的最低能态，也就是结晶硅态。氢、卤族元素因和结晶结构不相容而以 SiH_4、SiF_4 和 SiF_xH_{4-x} 的形式溢出。考虑到 SiF_4 是 Si 和 F 的最低能态，SiF_4 和 SiF_xH_{4-x} 的出现说明硅原子有足够的灵活性来收集 F 或 H 原子，因而形成了热力学上的低能级物质，因此，又可以合理地认为，在类液态的次表面区域硅原子有足够的灵活性来参与热力学上最可行的结晶结构。

6. 非晶硅和微晶硅薄膜临界点扩散模型[12]

KPZ(Karder，Parisi，Zhang)模型认为在沉积非晶硅和微晶硅薄膜的过程中，将有一个从非晶硅到微晶硅的临界点，这个临界点的温度是 360℃左右。在 150～200℃左右也存



在一个类似的临界点。临界点模型如图 6.6 所示。

7. 其他相关模型

1）Dundee 模式[13]

Dundee 小组把广泛温度区间内单独被激活的中间区的运输解释为传导键边缘的运输，在低温区解释为捐献键的跳跃，这种键的密度随压强的增加而增加。该模式只涉及 400K 以下温度。

2）光膨胀效应[14]

中国科学院孔光临提出，对于非晶硅薄膜，光照是一种对原来平衡状态的破坏，所有偏离平衡的键构型都在增加，在光照中非晶硅网络发生长程重构，引起整个硅网络结构的变化，是一种整体的效应。如果样品处在没有经受光照的状态，当光照开始时，薄膜样品厚度急剧增加到最大值，然后缓慢下降到一个较小的稳定值，当光照停止时，膨胀立即消失。如果退火，可使光膨胀效应基本恢复到第一次的样子。

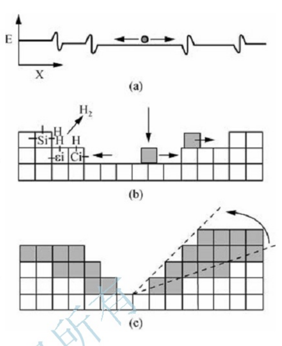


图 6.6　临界点模型

3）RTP 快速扩散模式[15]

R. Singh 认为在快速光退火过程中，灯光有两个作用：一是加热；二是量子效应。其中，波长小于 0.8μm 的高能量光子有量子效应，增强扩散；波长大于 0.4μm、小于 0.8μm 的光子有热效应和光量子效应；波长大于 0.8μm 的光子有热效应。

6.2　薄膜生长过程中的量子态现象

在薄膜生长过程特别是在 PECVD 法沉积过程中存在以下现象：薄膜晶粒大小、沉积温度、氢稀释比、悬挂键密度等因素之间的变化不是连续的，而是在某个状态下有量子化的特征，用图形显示会出现一个(或几个)极值点，类似微观情况的量子态表现，称这种现象为量子态现象。

1. 随温度变化的量子态现象

（1）日本 AIST 研究所（日本国家高科技工业科学和技术研究所）用 PECVD 法沉积微晶硅薄膜的实验显示：a－Si∶H 和 μc－Si∶H 的悬挂键缺陷密度随衬底温度从室温到 200℃的升高而降低，到 250℃时达到最低点，以后随衬底温度的升高而增加，在 250℃时存在一个极值点，符合量子化现象，晶化率随衬底温度的变化同样出现量子化的特征[16]如图 6.7、图 6.8 所示。

（2）日本 AIST 研究所在沉积非晶硅薄膜的过程中，发现悬挂键密度随衬底温度的变化出现量子态现象[17]，如图 6.9 所示。

（3）日本 AIST 研究所研究表明，在沉积非晶硅薄膜的过程中，悬挂键密度随沉积的衬底温度的变化出现量子态现象[18]，如图 6.10 所示。

（4）日本 AIST 研究所实验表明，载流子浓度、缺陷密度、结晶度、晶粒大小、短路

电流、开路电压、其他条件相同时的电池效率，随沉积时衬底温度的变化出现量子态现象[19]如图 6. 11 ~图 6. 12 所示。

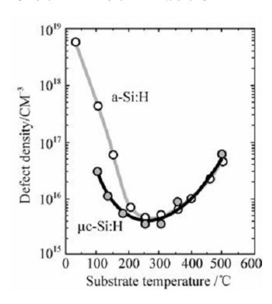


图 6. 7　缺陷密度随衬底温度的变化

图 6. 8　晶化率随衬底温度的变化

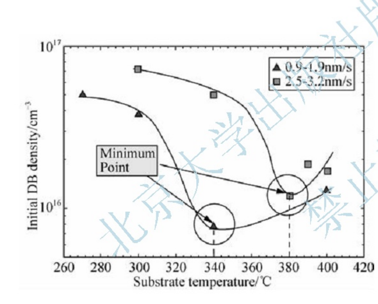


图 6. 9　悬挂键密度随衬底温度的变化(一)

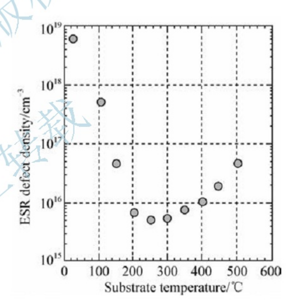


图 6. 10　悬挂键密度随衬底温度的变化(二)

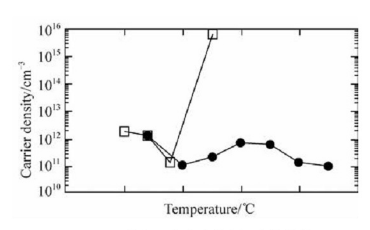


图 6. 11　载流子浓度随衬底温度的变化





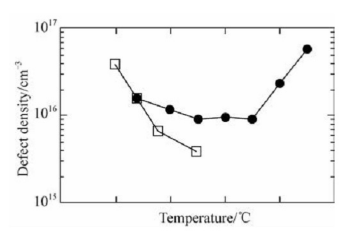


图 6.12　缺陷密度随衬底温度的变化

（5）莫斯科 CICATA－IPN 在用 PECVD 法沉积铝诱导 N^+ 微晶硅过程中发现，晶粒大小和电导率随退火时间的变化出现量子态现象[20]，如图 6.13 所示。

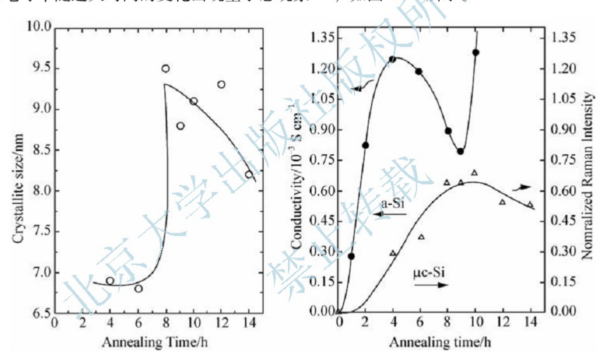


图 6.13　晶粒大小和电导率随退火时间的变化

（6）中国科学院物理研究所国际量子结构中心模拟研究表明，薄膜成核密度随衬底温度的变化出现量子态现象[21]。

（7）南开大学在用 PECVD 法沉积掺硼非晶硅薄膜，然后固相晶化的研究中发现，平均晶粒大小随退火温度的变化出现了量子态现象[22]。

（8）汕头大学在 PCVD 方法高速沉积非晶硅薄膜的过程中发现，晶粒大小、暗电导率随衬底温度的变化出现量子态现象[23]。

2. 随氢稀释比变化的量子态现象

（1）美国国家电力公司研究表明，电池开路电压、填充因子和最大功率随氢稀释比的变化出现量子态现象[24]，如图 6.14 ~ 图 6.15 所示。

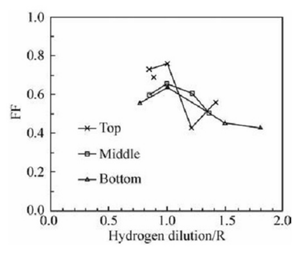


图 6. 14　填充因子随氢稀释比的变化

图 6. 15　最大功率随氢稀释比的变化

（2）中国台湾的清华大学用 ECR－CVD 法沉积硅膜的实验显示，晶粒大小随氢稀释比的变化出现量子态现象[26]，如图 6. 16 所示。

（3）南开大学在用 PECVD 法沉积制作非晶硅材料的过程中发现，光电导和暗电导随氢稀释比的变化出现了量子态现象[25]。

3. 随功率变化的量子态现象

（1）AIST 研究所在用 PECVD 法沉积微晶硅薄膜的过程中发现，在不同情况下沉积速度随功率的变化均出现量子态现象[27]，如图 6. 17 所示。

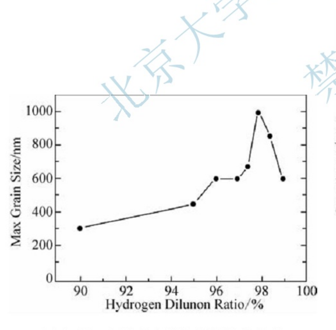


图 6. 16　晶粒大小随氢稀释比的变化

图 6. 17　沉积速度随功率的变化

（2）AIST 研究所在用 PECVD 法沉积微晶硅薄膜的过程中发现，沉积速率随射频功率和甚高频功率的变化出现量子态现象[19]。

（3）南开大学在沉积微晶硅薄膜过程中发现，薄膜的暗电导率随沉积功率的变化出现了量子化的特征，薄膜的激活能随掺杂浓度的变化出现量子态现象[28]，如图 6. 18 所示。

（4）南开大学在用 VHF－PECVD 法高速率沉积氢化非晶硅薄膜过程中发现，沉积速



率随功率的变化出现量子态现象[29]。

（5）南开大学在用 PECVD 法沉积制备非晶硅材料的研究中发现，光敏性随温度和功率的变化出现了量子态现象[30]，如图 6.19 所示。

（6）汕头大学在用 PECVD 法低温制备晶化硅薄膜的过程中发现，沉积速率随射频功率的变化出现量子态现象[31]。

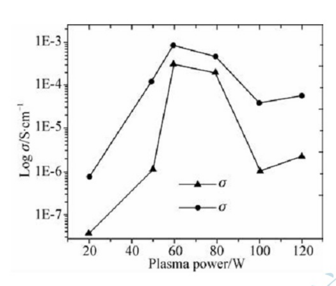


图 6.18　暗电导率随沉积功率的变化

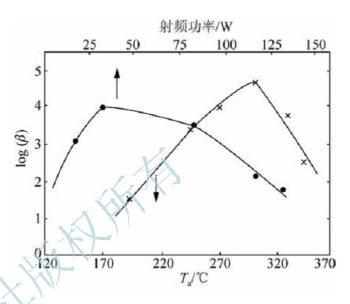


图 6.19　光敏性随温度和功率的变化

（7）华中科技大学在用 PECVD 法沉积硅膜的过程中发现，晶粒大小和平均暗电导率随退火的微波功率的变化出现量子态现象[32]，图 6.20 所示。

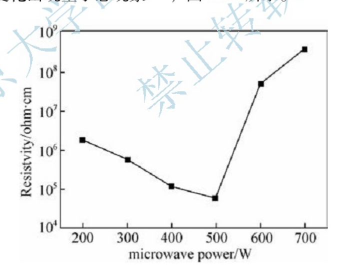


图 6.20　平均暗电导率随退火的微波功率的变化

4. 随其他情况变化的量子态现象

（1）韩国 Seoul 国立大学在用 PECVD 法沉积非晶硅薄膜，然后再用激光晶化的过程中发现，硅膜平均晶粒大小随激光能量密度的变化出现量子态现象[34]，如图 6.21 所示。

（2）南开大学在沉积微晶硅薄膜过程中发现，薄膜的光暗电导率随掺杂浓度的变化出现量子态现象[35]，如图 6.22 所示。

（3）暨南大学在用 PECVD 法沉积弱硼掺杂的氢化微晶硅薄膜过程中发现，光敏性、

暗电导与激活能随硼掺杂浓度的变化出现量子态现象[33]。

总之，国内外大量的实验结果表明，在沉积非晶硅薄膜和制备多晶硅薄膜的过程中存在量子态现象。

量子态现象显示：在薄膜形成过程中，沉积温度、氢稀释比、功率等是连续变化的，可是对薄膜的作用结果却出现不连续的跃迁特征。为什么在薄膜形成过程中会出现这种量子态现象？下面进行深入的分析。

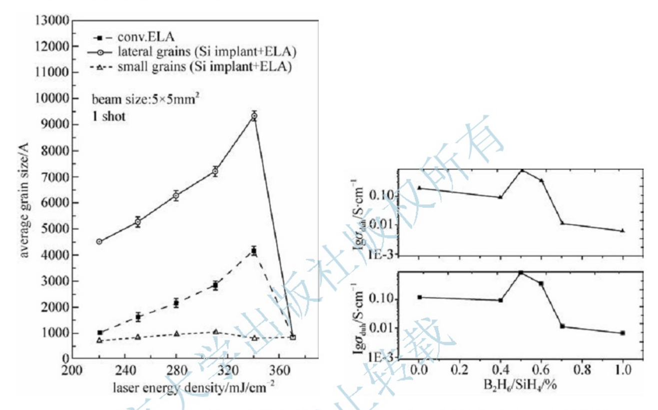


图 6.21　平均晶粒大小随激光能量密度的变化　　图 6.22　光暗电导率随掺杂浓度的变化

6.3　量子态现象的特征

为了进一步说明量子态现象，这里得回忆量子概念的提出及原子物理中量子化概念的特征。量子概念是普朗克在解决黑体辐射时提出的。黑体辐射问题所研究的是辐射与周围物体处于平衡状态时的能量按波长(或频率)的分布。所有物体都发射出热辐射，这种辐射是一定波长范围内的电磁波。对于外来的辐射，物体有反射或吸收的作用。如果一个物体能全部吸收投射在它上面的辐射而无反射，这种物体就称为绝对黑体，简称黑体。一个空腔可以看成是黑体。当空腔与内部的辐射处于平衡时，腔壁单位面积所发射出的辐射能量和它所吸收的辐射能量相等。实验得出的平衡时辐射能量密度按波长分布的曲线，其形状和位置只与黑体的绝对温度有关，而与空腔的形状及组成物质无关。许多人企图用经典物理学来说明这种能量分布的规律，推导与实验结果符合的能量分布公式，但都未能成功。维恩由热力学的讨论，并加上一些特殊假设，得出一个分布公式——维恩公式。在这个公式中长波部分与实验不符。瑞利和金斯根据经典电动力学和统计物理学也得出黑体辐射能量的分布公式，他们得出的公式在长波部分与实验结果较符合，而在短波部分则完全不符。普朗克假定黑体以 $h\nu$ 为能量单位，不连续地发射和吸收频率为 ν 的辐射能量，而不是像经典理论所要求的那样可



以连续地发射和吸收辐射能量。能量单位 $h\nu$ 称为能量子，h 是普朗克常数。

量子态的概念首先在原子物理中提出，在研究原子核外电子的电磁辐射时，按照经典电动力学，当带电粒子有加速度时，就会辐射；而发射出来的电磁波的频率等于辐射体运动的频率，原子中电子的轨道运动具有向心加速度，它就应连续辐射，但这样的推论与事实不符，实际上发射出来的电磁波是不连续的。这也表明核外的电子只能在一系列一定大小的、彼此分隔的轨道上运动；这样的轨道称为量子化的，具体地说，它的半径是量子化的，它的角动量是量子化的，相应的一系列原子能量值也是一定的、不连续的，即能量值也是量子化的，量子化是原子物理的基本特征。

1914 年，夫兰克和赫兹用电子碰撞原子的方法证明了量子化的存在，夫兰克和赫兹在玻璃容器中充以要测量的气体。电子由热阴极发出，在阴极与栅极之间加电场使电子加速，在栅极与接收极之间有一个反电压，当电子通过阴极与栅极之间，进入栅极与接收极空间时，如果仍有较大能量，就能冲过反电场而到达接收电极，成为通过电流计的电流，如果电子在阴极与栅极空间与原子碰撞，把自己的一部分能量给了原子，使后者被激发，电子剩下的能量就可能很小，以致通过栅极后已不足以克服反电势，那就不能到达接收电极，因而也不流过电流计，如果发生上述情况的电子很多，电流计中的电流就要显著地降低。而这一变化体现出量子化的特征[36]，如图 6.23 所示。

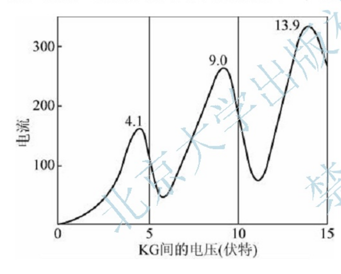


图 6.23　原子的量子态表现

同样，在用 PECVD 法沉积非晶硅薄膜，然后退火制备多晶硅薄膜的过程中，硅膜的性质(如晶粒大小)与衬底温度、氢稀释比、射频功率等因素之间存在类似微观量子态的现象。这种现象的主要特征表现为出现一些极值点。例如，随着衬底温度的单调连续变化，晶粒大小出现不单调连续的变化，存在一些极值点，电导率随着氢稀释比的变化也出现一些极值点，这是量子态现象的主要特征。

量子态现象的另一个特征是：存在类似量子力学中的隧道贯穿效应。例如，在退火过程中，当退火温度达不到某一个量子态时，在相对低的温度下通过延长退火时间也可以达到相应的晶化效果。

量子态现象的第 3 个特征是：影响量子态的各因素之间存在关联性。例如，PECVD 法沉积时各因素(衬底温度、氢稀释比、射频功率等)之间互相产生影响。

与原子物理中量子态表现不同的是，产生原子物理中核外电子的量子态的原因比较简单，而在制备多晶硅薄膜的过程中，因为实验工艺非常复杂，影响因素多种多样，可以是沉积温度、退火温度，也可以是氢稀释比等，即使同样用 PECVD 法沉积，在不同的实验仪器上也会有不同的结果。

6.4　量子态现象的原因分析

下面深入分析在 PECVD 沉积硅膜的过程中显示量子态现象的原因。

PECVD 法是在低压化学气相沉积过程进行的同时，利用辉光放电等离子体对过程施加影响的技术。在 PECVD 装置中，工作气压大约为 5～500Pa，电子和离子密度达 10^{9}～10^{12}个·cm^{-3}，平均电子能量达 1～10eV。采用 H_2 和 SiH_x 为反应气体，在 H_2 和 SiH_x 稀释比及反应气压一定的条件下，其薄膜的生长主要取决于衬底温度和射频功率两个工艺参数。由于沉积膜层表面吸附着大量的氢原子，不利于纳米相的 Si∶H 膜层形成，因此在生长过程中必然同时伴随着脱氢过程的发生。它直接关系到硅晶核的形成、分布、大小以及膜层生长速率。SiH_x 的表面吸附速率及表面粘附系数的大小是表面化学反应中的两个重要参数。生成膜中的最后氢含量取决于表面层中氢的释放以及表面同反应基吸附之间的细致平衡过程。低温下薄膜沉积及所有过程均低于 600℃，所有的薄膜沉积技术在此温度范围内都需要额外的能量来源(如等离子体、离子辅助、热丝等)来加快沉积，或者依靠固态晶化法将最初非晶态的硅晶化。外界通入氢气和硅烷气体，气体的稀释比和流量通过调节阀控制，混合气体进入预先抽到高真空的反应室内，高真空利用机械泵和扩散泵达到。调节气体流量，可以使反应室的气压达到所要求的数值。在系统的两个电极之间加上电压时，由阴极发射出的电子从电场中得到能量，与反应室中的气体原子或分子碰撞，使其分解、激发或电离产生辉光，并在反应室中形成很多电子、离子、活性基以及亚稳的原子和分子等，其中电子的密度高达 10^{9}～$10^{14}cm^{-3}$。这些粒子所带的正电荷和负电荷总数相等，是一种等离子体，等离子是部分电离化的气体，称为物质的第 4 种状态，它能激励薄膜的沉积，组成等离子体的这些粒子团，就会通过扩散沉积在衬底上形成薄膜。

根据物质的原子论，物质的原子、分子或分子团相互以不同的作用力构成不同的聚集态。固体是以粒子间结合力强的键构成晶格的；而当其粒子的平均动能大于粒子在晶格的结合能时，则晶格解体，固体转变为液体，液体的粒子间由结合力较弱的键联系，如果进一步供给能量使这个较弱的键破坏，则液体转变为粒子间没有作用键的气体；如果再供给气体足够的能量，气体就电离成电子和离子，而成为等离子体。实际上只要部分粒子电离，就能呈现等离子特征。有些固体和液体也呈现等离子体特征。固体金属中晶格正离子和运动的自由电子构成固态等离子体，半导体中电子和空穴也构成固态等离子体。电解质溶液内部数目相同的、运动着的正离子和负离子也能导电，所以这种溶液也应属于等离子体的范畴。

薄膜气相沉积成核的热力学理论说明，薄膜成核是朝着薄膜自由能减小的方向进行的。晶核形成前后的自由能变化为

$$\mathrm{d}\Phi = -(4\pi r^3/3\Omega)\triangle\mu + 4\pi r^2\alpha$$

式中，r 是晶核半径，Ω 是单个原子的体积，$\triangle\mu$ 是一个原子由气相转变为固相时引起自由能的降低值，α 是比界面能。总的来说，上式第 1 项是形成体积为 $4\pi r^3/3$ 的晶核引起的自由能的降低；第 2 项是形成表面积为 $4\pi r^2$ 的界面引起的自由能的升高。两个互相矛盾的因素决定着成核初期的生长情况，即晶核的自由能先随着核的增大而上升，达到峰值后再随核的增大而下降。

如图 6.24 所示，薄膜成核过程中，存在一个临界半径 r_c，在 r_c 处对应的薄膜自由能最大。因此，薄膜成核过程中，晶核半径小于 r_c 时，晶粒越小薄膜自由能越小，晶粒具有自发萎缩的趋势；而在晶核半径大于 r_c 时，晶粒越大薄膜自由能越小，晶粒具有自发长大的趋势。由此得出，晶粒长大过程需要越过一个自由能势垒，在越过势垒之前晶粒很不容易长大；在越过势垒之后晶粒则非常容易长大。此能量势垒的值也可以理解为成核能，通



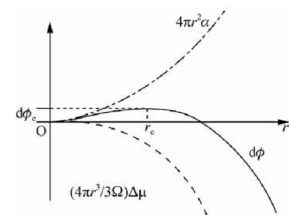


图 6.24　薄膜自由能随成核半径 r 的变化

常由外界加热提供，因此能量势垒就可以理解为能量量子态。当达不到此值时，晶粒很不容易长大，高于此值时，晶粒则非常容易长大[37]。

温度本质上是粒子运动的体现，氢稀释比是硅原子和氢原子运动情况的体现，辐射功率的大小直接体现了对粒子运动情况影响的程度。因此，从本质上说，这些宏观现象是微观现象在不同角度的体现，具有一定的关联性，这类似量子力学中量子态的不同表象。

粒子的量子态在坐标表象中用 $\psi(r)$ 描述，粒子的同一量子态在动量表象中的表示也可以用它的傅里叶变换 $\psi(p)$ 描述，还可以用其他方式描述，所有这些描述方式彼此完全等价，存在着确定的变换关系。换言之，它们所描述的都是同一个量子态，但表象不同。这犹如一个矢量可以采用不同的坐标系来表示。

从更深入的角度分析，出现这种情况是因为薄膜的生长过程本质是一种力的相互作用，而自然界存在 4 种作用力：强作用力、弱作用力、电磁作用力和引力作用。强作用力存在于原子核内部，弱作用力存在于基本粒子的衰变过程，引力太弱，以上 3 种力在薄膜形成过程中不起主要作用，起主要作用的力为电磁力，这是量子作用模型的本质。也正因为如此，在薄膜形成过程中出现了类似电磁作用的量子态。

虽然宏观现象与微观现象不同，但宏观现象是微观现象的表现，是由微观现象所决定的。这正如宏观物体，尽管有不同的性质和表现，但其本质上都是由基本粒子组成，并由其规律决定的。薄膜的形成过程是原子、分子之间结构的变化组合，原子、分子之间的运动，表现为原子、分子之间的振动、转动及电子的跃迁，体现在化学键的分裂和组合上，而原子、分子的作用和能量状态存在量子化的特征。影响量子态的各因素尽管不同，但都通过电磁作用表现出来，所以各因素之间存在着关联性。

总之，薄膜生长过程的动力学机制决定了在制备多晶硅薄膜过程中必然出现量子态的现象。

6.5　量子态现象的物理思想

量子态是物质自身的一种客观存在状态，具有普遍性和差别性，两者是辩证统一的。

1. 量子态作为物质能态的普遍性

物质能态的普遍性是客观存在的，一切物质都具有能态，能态是物质的基本形态，或者说物质以某种能级的状态存在。量子态作为物质能态的存在形式是客观存在的。本质上讲，能态或态这个概念已把物质所有基本形态都统一起来了，这是物理学乃至自然科学一个最普遍的概念。物质与能态是相互联系的。在自然界，一切物质都具有能态或以其特定的能态而存在；反之，一切能态又都是物质的一种存在形式和表现。没有无能态的物质，也没有无物质的能态。小到各种微观粒子，大到各种宏观物体和宇观天体，都具有其能

态，这是物质的一种基本属性，是宇宙间的一种普遍现象。从宏观到微观，晶体、分子、原子、等离子体、基本粒子等，都是物质在不同能态的表现。量子力学表明微观粒子都具有自己的量子能态，而宏观物体都是由微观粒子组成，因此，由微观粒子所组成的各种宏观物体必然具有相应的能态。自然界一切物体或宇宙万物都具有能态，都以其特定能态而存在，这就是物质能态的普遍性。

2. 量子态的差别性

量子态的差别性就是指物质能态具有高低差别。由于不同的量子态具有不同的能量，因此决定了物质量子态的差别性。对微观粒子来说，粒子有不同的量子存在状态，这些状态之间存在跃迁，这种差别性决定了物质的不同的运动现象及不同的变化规律。这种差别性决定了不能用粒子物理中夸克的性质简单地等同或代替原子核外电子的性质，因为它们的量子态是不同的。同样的道理，薄膜生长过程中的量子态现象也有不同的能态和内在规律。

3. 量子态现象——从微观量子态到宏观物质能态

在物理学中，对微观世界的描述用量子力学，物体的能量状态是不连续的量子态；对宏观物体的描述用经典力学，是连续的能态。而宏观物体都是由微观粒子组成的，因此，如何由微观的不连续性到各种宏观物体的连续性是一个有意思的问题。而量子态现象中，一边是不单调连续变化的量子态，一边是单调连续变化的宏观态，对这一问题的探索将对人们进一步认识自然界有一定的借鉴意义。

微观现象的量子态是与普朗克常数相联系的。宏观现象的能态也是由相对微观的粒子决定的，也就是说，宏观现象表明，从某个角度观察都存在相应的量子态，形象地说，就像上楼梯存在一级一级楼梯的分离“量子”态一样。

宏观现象与微观现象的区别只是在于从不同的角度观察，本质上它们都是同一个客观对象。例如，一个茶杯是一个宏观现象，但从更小的尺寸来观察，它就是由一个一个原子组成的，是微观现象，宏观现象是大量微观现象的统计结果，本质上它们都是同一个茶杯。所以，从物理上说，宏观与微观没有本质上的区别。但是为了方便描述，对宏观物体来说，把它看成是连续的。宏观问题根据不同的能级可分为不同的状态。不同能级的物质都有其特有的属性。微观粒子的量子态与其组成的宏观物体的能态具有一致性。一定量子态的微观粒子必然决定相对应的一定能态的宏观物体。反之，宏观物体的能态也必然是由相对应的微观粒子量子态所决定的。这就是宏观(包括宇观)与微观的内在对应性。

在这一问题上可进一步考虑：物质结构在层次上怎样划分微观世界与宏观世界？微观世界与宏观世界的划分是否存在一个客观的标准？

微观世界具有量子特性，能量是不连续的，相互作用是一份一份的。微观世界，特别是原子中，电子等微观客体人们不能直接看见，只能通过原子发光及发光频率来推测和检验，在讨论问题时如果仍然借用宏观世界经典力学的质点抽象方法，把电子当成质点，那么这个质点就具有与宏观质点完全不同的性质。

宏观世界通常被看成是连续的，能量的变化也是连续的。在宏观经典力学中，客体被简化为一个几何点。客体具有的动量、能量、位置和时间都赋予这个几何点——质点。这样，经典力学中的质点就具有实体的性质，质点运动的背景空间都是虚的。



其实，微观世界与宏观世界的划分在一定程度上是人为的。世界只有一个，不存在一个微观世界、一个宏观世界，作用本质是一样的，只是尺寸的区别。

空间和时间是物质存在的客观形式，没有无物质的空间和时间，也没有无空间和时间的物质，微观时空与宏观时空本质上是一致的。

在阐述物质的量子态时，还必须谈一下物质量子态的同一性及其与差别性的辨证关系。物质的量子态既存在宏观与微观的差别性，同时也存在量子态在相互转化中的统一性。物质量子态的这种差别性与统一性是对立统一的。这种对立统一，既是自然界物质基本形态千变万化而相互区别的基础，同时又是自然界物质基本形态统一的根源。整个物质既是纷繁复杂的，又是根本统一的，统一性在于它客观实在的物质性。这种辨证关系普遍而深刻地体现在物质能态的普遍性与差别性，及其相互转化的关系上。

6.6　等能量驱动原理

如果一个物理现象符合量子态现象，也就是说，在这一物理过程中，一些宏观单调连续变化的因素导致不单调连续的量子态，作用结果体现不单调连续的跃迁特征，那么，如何处理这一现象呢？因为一边是不单调连续的量子态，所以，所需要的驱动能也是不连续的，有跃迁特征，而不是像宏观现象那样单调连续地提供能量，下面介绍能量提供的规律。

等能量驱动原理：当宏观单调连续变化的因素导致不连续的量子态时，物质从一种能态转换到另一种能态，需要吸收或放出能量，吸收或放出的能量等于两个能态能量差时最优，称等能量驱动原理。

这本质上是能量守恒在量子态现象中的应用。提供的能量小于这一能量时很难发生能态转化；提供的能量大于这一能量时造成能量浪费，甚至起到相反的效果。对量子态现象在实践中的应用，应该从等能量驱动原理进行考虑、处理。

具体方法如下。

（1）检验该过程是否符合量子态现象，即一些宏观单调连续变化的因素导致不单调连续的量子态。

（2）找出组成这一能态转化过程的各量子态。

（3）计算出各量子态之间的能量差。

（4）根据等能量驱动原理，控制外界提供的能量，依次满足能态转化过程所需的能量。

具体到多晶硅薄膜的制备，从非晶态薄膜到多晶态薄膜是一种能态转换到另一种能态的过程，需要吸收能量。根据等能量驱动原理，当提供的驱动转化的能量正好等于薄膜从非晶态到多晶态各过程所需要的能量时，是最佳方案。

总之，多晶硅薄膜的制备过程中出现了量子态现象。量子态具有普遍性，是物质不同能态的存在方式。物质从一种能态转换到另一种能态时，吸收或放出的能量等于两个能态能量差时最优。

下面重点研究制备多晶硅薄膜的量子态现象。制备多晶硅薄膜的核心是非晶态薄膜再晶化到多晶态薄膜。在一定温度下加热非晶硅或纳晶硅薄膜，硅原子获得能量迁移重组，使其朝着能量降低的结晶形式的规则化方向生长，最终转变成晶化率较高的多晶硅薄膜。

根据等能量驱动原理，外界提供晶化所需要的能量用高温炉退火、快速光退火的方法提供。

根据量子态现象，在这一过程中应该存在一个(或几个)较佳退火温度点和退火时间点，并且两者之间存在一定的关联性。

最后需要说明的是，这种类量子态现象不仅出现在制备多晶硅薄膜过程中，而且也出现在制备太阳电池所用的 ZAO 透明导电薄膜的过程中[38]，如图 6.25 所示。

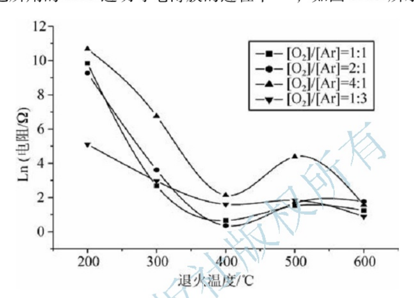


图 6.25　薄膜的电阻随退火温度的变化

在用磁控溅射法在玻璃衬底上制备 ZAO 透明导电薄膜也出现类似的情况。制备条件具体如下：系统的真空为 10^{-3}Pa，溅射压强为 1Pa，溅射电流为 1A，溅射的衬底温度保持在大约 200℃，溅射时间为 1h，所通入的气体是氧气和氩气。将以上不同氧氩比下制备的 ZAO 薄膜分别在不同温度的空气中退火，退火时间为 1h，对退火后的薄膜测量其电阻，实验发现，ZAO 薄膜的电阻率随退火温度的变化是明显的，随着退火温度的升高，电阻率急剧下降，到 400℃时降至最低，在 400℃存在一个极值点，500℃时又出现了一个极值点。

习　　题

一、填空题

(1) 1914 年，________用电子碰撞原子的方法证明了量子化的存在。

(2) 在气体反应过程中，SiH_4分解生成 SiH_3和 SiH_2等粒子，________是薄膜的主要生长粒子，而________却对薄膜的质量有害，因为 SiH_2可以和 SiH_4进行聚合反应生成 Si_2H_6，SiH_2逐步和生成物反应生成 Si_nH_{2n+2}，最终形成粉末，粉末为红色，影响薄膜的晶化效果和均匀性。

二、问答题

(1) 用 PECVD 法在玻璃上沉积薄膜的 3 种基本模式是什么?

(2) 论述量子态现象的物理思想。

(3) 举例说明等能量驱动原理的应用。



本章参考文献

[1] Akihisa Matsuda. Microcrystalline silicon, Growth and device application[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 338-340: 1-3.

[2] 吴自勤，王兵. 薄膜生长[M]. 北京：科学出版社，1988.

[3] 吴自勤，张人佶. 物理学进展[M]. 北京：科学出版社，1994.

[4] Akihisa Matsuda, Microcrystalline silicon, Growth and device application[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 338-340: 5-6.

[5] Akihisa Matsuda, Madoka Takai, Tomonori Nishimoto, et al. Control of plasma chemistry for preparing highly stabilized amorphous silicon at high growth rate[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 78: 3-26.

[6] Michio Kondo, Hiroyuki Fujiwara, Akihisa Matsuda. Foundamental aspects of low-temperature growth of microcrystalline silicon[J]. Thin Solid Films, 2003, 430: 130-134.

[7] R. Dewarrat, J. Robertson. Surface diffusion of SiH_3 radicals and growth mechanism of a-Si: H and microcrystalline Si[J]. Thin Solid Films, 2003, 427: 11-16.

[8] T. Kitagawa, M. Kondo, A. Matsuda. In situ observation of low temperature growth of crystalline silicon using reflection high-energy electron diffraction[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 266-269: 64-68.

[9] Akihisa Matsuda. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas[J]. Thin Solid Films, 1999, 337: 1-6.

[10] T. Akasaka, I. Shimizu. In situ real time studies of the formation of polycrystalline silicon films on glass grown by a layer-by-layer technique[J]. Appl. Phys. Lett, 1995, 66(25): 3441-3443.

[11] R. W. Collins, A. S. Ferlauto. Advances in plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon films at low temperatures Current Opinion[J]. Solid State and Materials Science, 2002, 6: 425-437.

[12] M. Kondo, T. Ohe, K. Saito, et al. Morphological study of kinetic roughening on amorphous and microcrystalline silicon surface[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 227-230: 890-896.

[13] D. A. Anderson. William Paul Transport properties of a-Si: H alloys prepared by r. f. sputtering[J]. Philosophical Magazine B, 1982, 45(1): 1-23.

[14] 孔光临. 光膨胀效应[J]. 物理，1998，27(5)：5期 第257-258.

[15] R. Singh, M. Fakhruddin, K. F. Poole. Rapid photo thermal processing as a semiconductor manufacturing technology for the 21th century[J]. Applied Surface Science, 2000, 198-203.

[16] Akihisa Matsuda. Microcrystalline silicon Growth and device application[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 338-340: 7-12

[17] Hideki Matsumura, Hironobu Umemoto, Atsushi Masuda. Cat-CVD how different from PECVD in preparing amorphous silicon[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 338-340: 19-26.

[18] Akihisa Matsuda, Madoka Takai, Tomonori Nishimoto, et al. Control of plasma chemistry for preparing highly stabilized amorphous silicon at high growth rate[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 78: 3-26.

[19] Michio Kondo. Microcrystalline materials and cells deposited by RF glow discharge[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 78: 543-566.

[20] M. Rojas-Lopez, V. L. Gayou, R. E. Perez-Blanco, et al. Raman studies of aluminum induced microcryatallization of n+ Si: H films produced by PECVD[J]. Thin Solid Films, 2003, 445: 32-37.

[21] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学[J]. 物理学进展，2003，23(1)：1-56.

[22] 于振瑞，耿新华，孙云，等. 掺硼非晶硅材料固相晶化的研究[J]. 太阳能学报，1994，15(2)：

132－136.
[23] 余楚迎，林璇英，姚若河，等．Si：H 薄膜结构对多晶硅薄膜性能的影响[J]．功能材料，2000，31(2)：157－158.
[24] Subhendu Guha，Jeffrez Zang，Arindam，et al. High qualitz amorphous silicon materials and cells grown with hydrogen dilution[J]. Solar Energy and Solar Cells，2003，78：329－347.
[25] 张晓丹，朱峰，侯国付，等，VHF－PECVD 沉积微晶硅薄膜的电学特性和结构特性研究[J]. 2005，20(2)：114－117.
[26] H. L. Hwang，K. C. Wang，K. C. Hsu，et al. Microstructure evolution of hydrogenated thin films at different hydrogen incorporation[J]. Applied Surface Science，1997，113－114：741－746.
[27] S. Suzuki，M. Kondo，A. Matsuda. Growth of device grade μm－Si film at over50A/s using PECVD[J]．Solar Energy Materials and Solar Cells，2002，74：489－496.
[28] 朱锋，赵颖，张晓丹，等．P－nc－Si：H 薄膜材料及在微晶硅薄膜太阳电池上应用[J]．光电子·激光，2004，15(4)：381－384.
[29] 扬恢东，吴春亚，黄君凯，等．VHF－PECVD 法高速率沉积氢化微晶硅薄膜[J]．太阳能学报，2004，25 (2)：127—131.
[30] 耿新华，于振瑞，孙钟林，等．多晶硅薄膜后晶化的研究[J]．光电子技术，1995，15(2)：154－159 页．
[31] 余云鹏，林璇英，林舜辉，等．PECVD 法低温制备晶化硅薄膜及其机制浅析[J]．汕头大学学报：自然科学版，2004，19(2)：13－17.
[32] 饶瑞．a－Si 薄膜的低温晶化机理及其在 TFT 中的应用研究[D]. 华中科技大学，博士毕业论文，2001.
[33] 黄君凯，杨恢东．弱硼掺杂补偿对氢化微晶硅薄膜制备与特性的影响[J]．半导体学报，2005，26(6)：1164－1167.
[34] Min－Cheol Lee，Kee－Chan Park，In－Hyuk Song，et al. Effects of selective Si ion implantation on laser annealing of dehydrogenated a－Si film[J]. Journal of Non－Crystalline Solids，2002，229－302：715－720.
[35] 陈光华，邓金祥，等．新型电子薄膜材料[M]．北京：化学工业出版社，2002.
[36] 褚圣麟．原子物理学[M]．北京：高等教育出版社，1979，42.
[37] 吴自勤，王兵．薄膜生长[M]．北京：科学出版社，2001.
[38] Haiyan Wang. Variation of surface properties of ZnO films by the implantation of N^+ ions[J]. Thin Solid Films Volume，2005，429(1－2)：236－236.
[39] 王景川．热镀锌工艺对超深冲板性能的影响[J]．四川冶金，2000，(1)：15.
[40] Huawei Chen，Ichiro Hagiwara，Tian Huang，et al. Quantitative evaluation about property of thin－film formation[J]. Applied Surface Science，2006，252：3553－3560.

第7章 多晶硅薄膜的制备

生产优质高效的硅薄膜太阳电池的关键工艺就是制备结晶良好的硅薄膜，要求形成大晶粒的多晶硅薄膜，用PECVD法沉积的硅薄膜即使在较好的条件下也会含有少量的纳晶和微晶，这就决定了非晶硅薄膜电池不可避免地会出现光致衰减现象，要克服这种现象，就要形成优质的大晶粒多晶硅薄膜。现在使用的办法就是进行二次晶化。二次结晶技术很多，主要是固相晶化、金属诱导晶化、区熔结晶等。这些晶化技术各有优缺点，至于哪种方法更适合于多晶硅薄膜的工业生产，目前还无定论，本章主要研究相对常用的固相晶化技术。固相晶化技术是指固态下的非晶硅薄膜的硅原子被激活、重组，从而使非晶硅薄膜转化为多晶硅薄膜的晶化技术，它的特点是发生晶化的温度低于其熔融后结晶的温度，它包括常规炉子退火、快速热退火等。

7.1 常规电阻炉退火制备多晶硅薄膜的研究

常规电阻炉退火是在真空或者高纯氮气保护下把非晶硅薄膜放入炉子内退火，使其由非晶态转变为多晶态，它是利用非晶硅薄膜再结晶制备多晶硅薄膜的一种最直接、最简单的方法，也是人们最早采取的一种晶化技术。将非晶硅薄膜进行常规炉子退火用于太阳电池的工作始于1978年[1~5]。从那以后，人们在这方面进行了大量的工作。为使该过程适合于所用的玻璃衬底，一般采用较低的晶化温度，因此，晶化时间相对较长。

材料的晶化相所占比率随晶化时间的变化可用式(7－1)来描述。其中 t_0 是成核开始之前的一个过渡时间，t_c 是晶化时间的表征量，由式(7－2)式给出。式(7－1)中各参量分别是晶粒生长速度 ν_g，单位体积非晶材料里的成核速率 r_n 以及膜的厚度 d。该模型在实验上已经得到了很好的验证。

$$x(t)=1-\exp\left[-(t-t_0)^3/t_c\right] \tag{7－1}$$

$$t_c=(2\pi\nu_g r_n d/3)^{-1/3} \tag{7－2}$$

固相晶化过程主要有晶核的形成和晶核长大成晶粒两个过程。对于理想的晶化过程，晶粒的大小 λ_m 主要由晶核形成速率 r_n 和晶粒生长速率 ν_g 两个因素决定。一般情况下有式(7－3)所示的关系。在退火中，晶粒的生长速率 ν_g 与退火温度的关系可用式(7－4)表示，其中，ν_0 是常数，Q_g 为晶核形成的激活能，ΔG 是晶化每克材料的自由能变化。根据经典成核理论，热激活成核速率也与温度有密切的关系，如式(7－5)所示，其中 γ_0 为常数，L 为 Loschmidt 常数，Q_n 是成核激活能，ΔG_c 是形成临界晶核大小为 γ_c 所需的自由能。总

之，成核率和生长速率都受温度的影响。因此，利用常规炉子退火所得到的多晶硅薄膜的晶粒尺寸受温度的影响很大。研究表明，晶粒尺寸随温度(500℃以上)的升高会逐渐减小，达到最小值后，随着温度的升高晶粒尺寸又会变大。多晶硅薄膜的晶粒尺寸除了受温度的影响外，与初始的非晶硅膜的结构状况也有密切的关系[6]。

$$\lambda_m \propto \left(\frac{\nu_g}{r_n}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{7-3}$$

$$\nu_g = \nu_0 \exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT^2}\right)\right] \tag{7-4}$$

$$\gamma_n = \gamma_0 \exp\left[-\frac{Q_n}{RT}\right]\exp\left[-\frac{L\Delta G_c}{RT}\right] \tag{7-5}$$

制备非晶硅薄膜的方法很多，一般情况下，利用 PECVD 方法所制备的非晶硅薄膜经过固相晶化后，能够得到质量较好而晶粒尺寸较大的多晶硅薄膜。这是因为该方法所沉积的非晶硅薄膜中含有大量氢。事实上，沉积条件对所制备的非晶硅薄膜中氢的含量及其与硅的结合方式，对后续的固相晶化过程和多晶硅薄膜的性质产生关键的影响[7]。

与直接沉积所制得的硅薄膜相比，利用固相晶化所获得的多晶硅薄膜具有较大尺寸的晶粒，从而导致其具有较高的载流子迁移率。同时，人们还发现，沉积的非晶硅薄膜经过固相晶化后，其晶粒大小随膜厚的增加而增加。非晶硅薄膜越厚，晶化后的多晶硅薄膜的晶粒尺寸越大，但使其充分晶化所需的时间会越长。其他一些措施也有助于获得大晶粒的优质多晶硅薄膜，如将 CVD 法生长的多晶硅薄膜进行离子注入处理，用人为的方法在多晶硅薄膜中形成一些发生应变的、结构无序的非晶态区域，减少原始成核中心，经过退火后，能够获得较大晶粒的多晶硅薄膜[8]。也可以采取所谓的部分掺杂法[9]来增大晶粒尺寸，即在基底上沉积两层膜，下层进行磷掺杂，作为成核层，上层不掺杂，作为晶体生长层，退火后也可以获得较大的晶粒。

以前的研究认为，利用 PECVD 沉积非晶硅薄膜时，衬底温度越低，沉积速率越大，非晶硅膜的无序度就会越高，利用该非晶硅薄膜进行晶化所得到的多晶硅薄膜的晶粒尺寸就会越大[10]，这一问题还有待深入研究。

以前，人们一直认为这种传统的常规炉子退火存在着一个问题，那就是受玻璃衬底的限制只能在较低温度下退火，而在较低温度下退火时，退火时间长达十几个小时，这不但会损耗大量的能源，而且影响工业生产效率。然而，目前随着玻璃制备技术的发展与改进，玻璃能承受的温度越来越高，可以提高退火温度，从而可能会大大缩短退火时间。正是出于这样的考虑，下面研究较高温度下非晶硅薄膜的晶化情况。

退火之前，以经过标准工艺清洗的石英玻璃为衬底，用 PECVD 设备沉积本征非晶硅薄膜样品。其中气源采用氢稀释的硅烷气体，氢气流量 105SCcm，硅烷流量 35SCcm，沉积室预真空为 5.6×10^{-4}Pa，沉积过程中沉积室气压是 133Pa。退火后的多晶硅薄膜样品利用 X 射线衍射(XRD)仪、Raman 光谱仪和扫描电镜测试其晶体结构，通过对 Raman 峰进行三峰高斯拟来合计算多晶硅薄膜的结晶度，通过对 XRD 谱线的 Si(111)晶向进行拟合，利用谢乐公式计算多晶硅薄膜的晶粒尺寸。本章主要研究退火温度和退火时间对多晶硅薄膜的晶粒尺寸的影响。



7.1.1　常规电阻炉退火的温度研究

1. 第一阶段实验

第一步，退火之前，以经过标准工艺清洗的石英玻璃为衬底，具体步骤如下：①首先将玻璃用洗涤剂清洗，并用超声波清洗5分钟；②用去离子水将洗涤剂清洗干净，再用丙酮清洗，同样也用超声波清洗5分钟，去除油污；③用去离子水将丙酮清洗干净，再用酒精清洗，同样也用超声波清洗5分钟；④用去离子水将酒精清洗干净，再用超声波清洗5分钟；⑤浸泡于去离子水中，用洁净的镊子夹起玻璃的一角，垂直缓慢地拉出水面，观察玻璃上是否有均匀水膜，有则烘干，无则重复上述4个步骤；⑥将干燥的玻璃置于洁净的滤纸上，放入培养皿中加盖保存。第二步，将衬底置于PECVD系统中，射频辉光放电分解 $SiH_4 + H_2$，制得非晶硅薄膜。氢稀释比95%，沉积室中电极间距2cm，放电功率为50W，沉积时间2.5h，衬底温度分别为30℃、350℃、450℃。第三步，用拉曼光谱分析样品，然后把在30℃、350℃和450℃沉积的样品用氮气作为保护气，在600℃和850℃下退火3个小时，自然冷却后取出。第四步，把样品用RENISHAW－2000拉曼光谱仪和RIGAKU D/MAX－3B XRD测试其晶体结构，通过对XRD谱线的Si(111)晶向进行拟合，利用谢乐公式计算多晶硅薄膜的晶粒尺寸，并计算晶化率。

图7.1～图7.3就是在30℃、350℃和450℃条件下沉积硅薄膜样品，在600℃和850℃的电阻炉里退火后测量的拉曼谱图。在 $480cm^{-1}$ 处的峰表示非晶峰，表明该硅薄膜的结构处于非晶硅状态。在 $520cm^{-1}$ 处显示结晶峰，表明结晶情况的出现。30℃沉积、600℃下炉子退火测量的拉曼谱图出现两个峰，在 $480cm^{-1}$ 处的非晶峰比较明显，而在 $520cm^{-1}$ 处虽然出现了结晶峰，但是峰不突出，表明结晶情况不甚理想，拉曼峰拟合计算，得晶化率为7%；850℃下炉子退火测量的拉曼谱图只显示在 $520cm^{-1}$ 处的结晶峰，表明此温度下退火结晶情况比较好，计算得晶化率为75%。350℃和450℃沉积、600℃和850℃下炉子退火测量的拉曼谱只在 $520cm^{-1}$ 处显示结晶峰，表明结晶情况比较好，晶化率大于56%。从退火后的对比图中可以看出：衬底温度30℃、350℃和450℃的所有样品，在850℃退火的拉曼峰值在 $520cm^{-1}$ 附近比在600℃退火时明显突出，表明在850℃退火后的晶化效果比在600℃下晶化效果好。

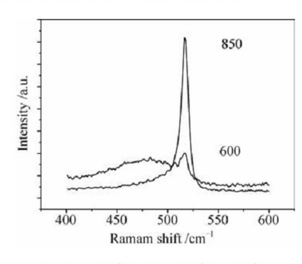


图7.1　30℃沉积，600℃、850℃退火的拉曼光谱对比图

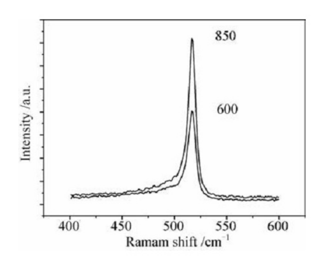


图7.2　350℃沉积，600℃、850℃退火的拉曼光谱对比图

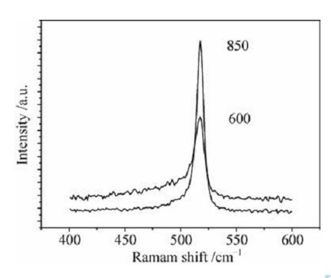


图 7.3　450℃沉积，600℃、850℃退火的拉曼光谱对比图

接下来分析 30℃、350℃和 450℃沉积、在 600℃和 850℃下炉子退火测量的 X 射线扫描谱图。在 RIGAKU D/MAX－3B 型 X 射线衍射仪上测定硅膜，特别注意在 28°处的代表 (111) 面的硅结晶峰，它表明多晶硅薄膜的晶化情况，图 7.4～图 7.6 给出了对应的 X 射线衍射图。

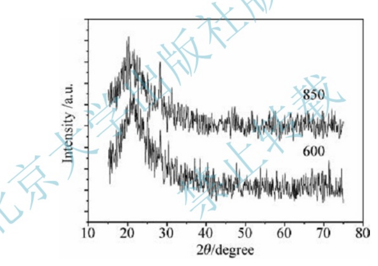


图 7.4　30℃沉积，600℃、850℃退火的 XRD 对比图

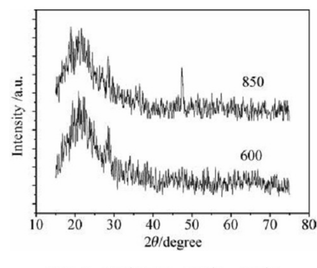


图 7.5　300℃沉积，600℃、850℃退火的 XRD 对比图

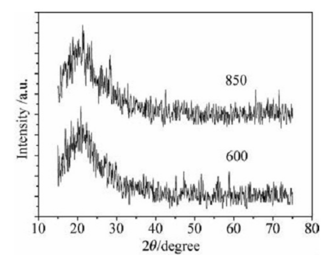


图 7.6　450℃沉积，600℃、850℃退火的 XRD 对比图





从图中可以看出，虽然受设备条件限制，X 射线衍射图谱的背景噪声比较强，但是将 3 幅图仔细比较后还可以发现一些有用的信息：硅膜在 600℃退火 3 小时后的 XRD 谱线出现晶体硅的特征峰，28°处显示 Si(111)，说明样品已经晶化；而在 850℃退火 3 小时，XRD 谱出现的 Si(111)晶向的特征峰更加明显，说明非晶硅薄膜晶化效果更好，晶化程度更高。3 个温度点 30℃、350℃、450℃沉积的非晶硅薄膜，在 600℃和 850℃退火 3 小时表现出同样规律的温度对晶化的影响。可以看出，衬底温度从 30℃、350℃到 450℃的所有样品在 850℃下退火的 28°附近显示 Si(111)的特征峰比在 600℃下退火的特征峰明显，表明 850℃下退火后晶化效果比 600℃退火后的晶化效果好。XRD 图谱的结果与拉曼光谱的结果一致。多晶硅薄膜的平均晶粒尺寸也验证了这一点。

表 7-1 平均晶粒大小与退火温度(30℃沉积)

退火温度/℃	600	850
平均晶粒大小/Å	266	337

表 7-2 平均晶粒大小与退火温度(300℃沉积)

退火温度/℃	600	850
平均晶粒大小/Å	296	503

表 7-3 平均晶粒大小与退火温度(450℃沉积)

退火温度/℃	600	850
平均晶粒大小 Å	263	336

从实验可以看出：850℃下退火的薄膜比 600℃下退火的薄膜晶化效果好，平均晶粒大。并且，多晶硅薄膜的晶化效果也与沉积的温度有关。为了进一步研究中温炉子退火温度对多晶硅薄膜晶化效果的影响，取更多的退火温度点。

2. 第二阶段实验

第一步，将清洗过的石英玻璃衬底置于 PECVD 系统中，射频辉光放电分解 SiH_4+H_2，制得非晶硅薄膜，氢稀释比 95%，沉积室中电极间距 2cm，放电功率为 60W，沉积时间 2.5h。第二步，把样品用氮气作保护，在 750℃、800℃、850℃、900℃下退火 3 个小时，自然冷却后取出。

由图 7.7 可知，750℃退火后 Raman 光谱主要是 $480cm^{-1}$非晶硅特征峰；800℃退火后 Raman 光谱除 $480cm^{-1}$非晶硅特征峰外，已经有 $520cm^{-1}$晶硅特征峰；非晶硅在退火时间不变的情况下，随着退火温度的升高，非晶硅薄膜晶化得越来越充分。可以看出，在 850℃退火 3 个小时，硅膜已经结晶得很好；900℃退火后 Raman 光谱 $520cm^{-1}$晶硅特征峰也没有明显提高。Raman 散射谱分析可得出，在 750~850℃范围内，随着温度的升高，薄膜的结晶情况越来越好，850℃时结晶已比较充分，以后随温度的升高 Raman 光谱变化不大。在 850℃左右存在一个结晶情况好的极值点，符合量子态现象的第一个特征。

7.1.2 常规电阻炉退火的时间研究

常规电阻炉退火的温度研究表明：在 550~1000℃的中温区存在一个较好的晶化温度——850℃左右。为了进一步研究晶化时间的影响，在晶化温度点 850℃及其附近，选择不同的退火时间进行对比。

1. 实验方法

第一步，将清洗过的石英玻璃衬底置于 PECVD 系统中，射频辉光放电分解 SiH_4+H_2，

制得非晶硅薄膜。氢稀释比 95%，沉积室中电极间距 2cm，放电功率为 60W，沉积时间 2.5h。第二步，把样品用氮气做保护，在 850℃下退火 2h、3h、6h、8h，在 700℃下退火 5h、7h、10h、13h，在 900℃下退火 1h、3h、8h，在 720℃、790℃、840℃、900℃、940℃下退火 1 小时，自然冷却后取出。

2. 实验结果与讨论

由图 7.8 可知，在退火温度不变的情况下，随着退火时间的延长，非晶硅薄膜晶化得越来越充分，520cm^{-1}晶硅特征峰都非常明显，非晶硅薄膜晶化效果很好。在 850℃退火两个小时的晶化率为 55%，从 520cm^{-1}晶硅特征峰的相对高度来看，在 850℃退火 3 个小时的硅膜结晶情况相对好一些，计算所得的晶化率为 67%。在退火温度不变的情况下，随着退火时间的继续延长，520cm^{-1}晶硅特征峰相对降低，8 个小时退火的晶化率为 59%。可以看出，在 850℃退火 3 个小时非晶硅薄膜已经结晶得很好。从退火时间看，硅薄膜在 850℃退火 3 个小时左右存在一个结晶情况好的极值点。

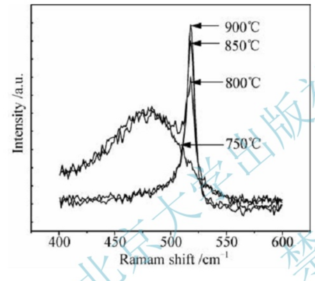


图 7.7　a－Si：H 薄膜在 750℃、800℃、850℃、900℃退火 3 个小时后的 Raman 光谱图

图 7.8　a－Si：H 薄膜在 850℃退火 2h、3h、6h、8h 的 Raman 光谱图

如果在 850℃以下的温度下退火，结果会怎样？图 7.9 给出了非晶硅薄膜在 700℃时退火 5h、7h、10h、13h 的 Raman 图。由图 7.9 可知，退火温度在 700℃时，随着退火时间的延长，计算所得的晶化率都在 52% 以上，结晶效果比较好。在 Raman 谱线其他相同的情况下，520cm^{-1}处显示的结晶峰也越来越高，表明非晶硅薄膜晶化得越来越充分，晶粒也越来越大，薄膜晶化越来越好。实验表明，退火温度与退火时间是相互关联的。退火温度在极值点以下的一定值时，可以延长退火时间达到退火目的。这类似量子力学中当粒子能量达不到势垒高度时，也有部分粒子通过的现象，这就是所谓的量子隧道效应，符合量子态现象的第 2 个特征。

如果在 850℃以上的温度下退火，结果会怎样？图 7.10 给出了非晶硅薄膜在 900℃时退火 1h、3h、8h 的 Raman 图。由图 7.10 可知，退火温度在中温极值点 850℃以上的 900℃时，在退火温度不变的情况下，随着退火时间的延长，520cm^{-1}晶硅特征峰相对降低。可以看出，在 900℃退火 1 个小时非晶硅薄膜已经结晶得比较好，晶化率为 61%；退火时间延长到 3 小时的晶化率为 56%；退火时间延长到 8 小时的晶化率为 64%；520cm^{-1}处显示的结晶峰也没有明显的变化。可见 900℃下退火 1 小时后，延长退火时间并不能使



晶化效果有明显的提高。与850℃下退火相比，在一个比较高的温度退火，退火时间相应减少。可见，退火温度与退火时间是相互关联的。

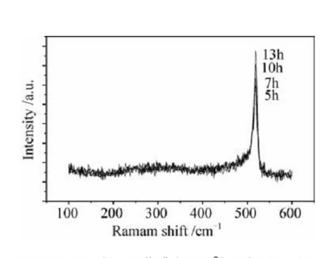


图7.9　a-Si：H薄膜在700℃退火5h、7h、10h、13h的Raman光谱图

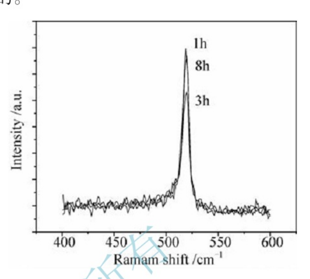


图7.10　a-Si：H薄膜在900℃退火1h、3h、8h的Raman光谱图

与850℃退火3个小时对比，把退火时间缩短，使非晶硅薄膜退火1h，温度从720℃、790℃、840℃、900℃到940℃。由图7.11可知，退火时间在1小时时，随着退火温度的提高，非晶硅薄膜晶化得越来越充分，520cm^{-1}处显示的结晶峰也越来越高，薄膜晶化越来越好，也能达到较好的退火效果。其中，900℃和940℃的晶化率分别为61%和75%，可见，缩短退火时间时，可以通过提高退火温度达到晶化目的，同样可以看出，退火温度与退火时间是相互关联的。

从图7.12所示的扫描电镜的结果可以看出，中温常规炉子退火所得的多晶硅薄膜材料表面由表面直径大小不同的颗粒组成，颗粒的大小分布不均。最大的表面直径超过1μm，而前面计算多晶硅薄膜的晶粒尺寸只有20～50nm，可见，扫描电镜上的大颗粒团是由更小的晶粒组成的，颗粒团内部的晶粒之间应该存在大量的晶界。扫描电镜显示的并不是晶粒，而是大量晶粒组成的集团。

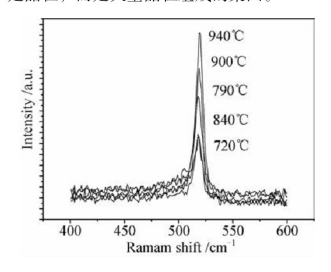


图7.11　a-Si：H薄膜在720℃、790℃、840℃、900℃、940℃退火1h的Raman光谱图

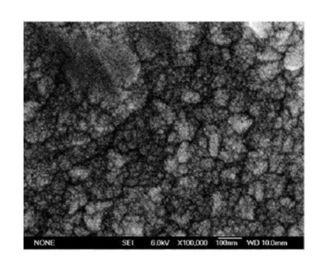


图7.12　850℃炉子退火3h后的SEM图片

常规炉子退火是一个热力学过程。根据固相晶化的热力学理论，不稳定的非晶结构在

加热的过程中必将发生向稳定状态的转变，这是由于与结晶相相比，非晶相的自由能较高，是一种亚稳态。非晶相的自由能高于结晶相，因而存在结晶的趋势。两相的自由能差为负值，就产生促使晶化的相变驱动力。非晶硅中原子的运动受到近邻原子的牵制，而且，越过非晶—结晶相界面时需要克服一定的势垒，即需要一定的扩散激活能。退火过程中的相变驱动力随着温度的升高而增大。当温度升高产生的相变驱动力达到越过势垒高度的大小时就能越过非晶—结晶相界面势垒，完成由非晶相向结晶相的转移，温度进一步升高也不能明显促进晶化效果。从能量的角度来讲，随着温度的升高，提供晶化的能量增大，当达到跃迁一个势垒的能量时，就会发生晶相变化，到达一个相对稳定的位置。但是，这种稳定也是相对的，随着温度的进一步升高，一方面会向结晶相变化，形成更稳定、更大的晶粒；另一方面，当能量不够高时，退回到原来的状态，这样就存在一个结晶情况好的温度极值点。正如人们设想的那样：用高温炉退火中温制备多晶硅薄膜的过程中，出现量子态现象。

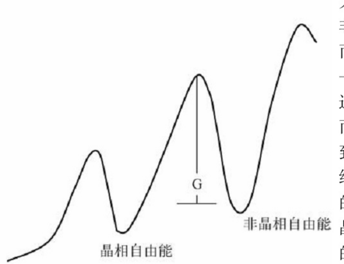


图 7.13　退火过程中原子自由能变化示意图

可以形象地用图 7.13 表示，非晶硅中原子的运动受到近邻原子的牵制，越过非晶—晶相界面时需要克服一定的势垒，同结晶相相比，非晶相的自由能较高，是一种亚稳态。

非晶相的自由能高于结晶相，因而存在向结晶相转变的趋势。两相的自由能差为负值，产生促使晶化的相变驱动力。相变驱动力在数值上等于单位体积的相变所引起的系统自由能的降低，表示为

$$f = -\frac{\Delta G}{\Delta V}$$

其中：ΔG 为系统自由能的变化；ΔV 为晶体体积。

另外，这个热力学过程是一个统计的平衡过程，加热到某个温度的本质是各种动能运动的统计平均值。无论温度相对高低都包含一系列的能量，只不过温度高时高能量部分占的比例大，温度低时高能量部分占的比例小。当提供晶化需要的能量时，可以通过提高温度、减少退火时间，也可以通过降低温度、延长退火时间来达到晶化目标。退火温度与退火时间是相互关联的。

非晶相结构和结晶相结构的转化是一个动态过程，在加热的过程中必将发生状态的转变，常规高温炉加热造成非晶相中的某些原子离开原来的位置到另一个更稳定的结晶相原子团。随着更多原子越过两相之间的势垒加入到结晶相原子团中，使原子团长大。因为常规高温炉加热造成非晶相与结晶相原子团的转化过程，是一个热力学过程，是一个动态平衡过程，具有统计学的意义。越过这一非晶—晶相可以通过提高温度在较短时间内完成，也可以通过延长退火时间，在较低的温度达到，两者是等价的，这是热力学一个统计平衡的体现。

这一非晶—结晶相的转移过程，还依赖于初始非晶的状态，因此，这一退火过程的结果受沉积非晶硅膜条件的影响。



7.2　光退火制备多晶硅薄膜的研究

采用卤钨灯加热的快速光热处理设备已经在半导体器件领域的热处理工艺中获得了越来越多的应用。由于快速光热退火设备简单、容易操作、用时短、耗能少、晶化后的多晶硅膜缺陷较少，人们认为这种设备在太阳电池的生产中也会有良好的应用前景。为了探讨一种节能、省时的工艺技术，下面对快速光热退火设备的晶化能力进行详细的研究。

使用的光退火炉工作原理：在聚光腔内的卤钨灯产生的光辐射，通过石英盒照射到样品上；由于样品是聚光腔内唯一的光吸收体，腔内的光线大部分被样品所吸收，样品温度快速升高；测温热电偶测出温度信号，经线性化和放大后，送入比较电路与微机控制器输出的信号比较，比较电路输出的信号控制导通角，从而改变灯电流的大小，实现温度的闭环控制。

7.2.1　光退火的温度研究

1. 实验方法

第一步，将清洗过的石英玻璃衬底置于 PECVD 系统中，射频辉光放电分解 $SiH_4 + H_2$，制得非晶硅薄膜，氢稀释比 95%，沉积室中电极间距 2cm，放电功率为 60W，衬底温度为 300℃，沉积时间 2.5h。第二步，非晶硅薄膜在 750℃、800℃、850℃、940℃、990℃用光退火 2 分钟；非晶硅薄膜在 700℃、10min，700℃、20min，750℃、2min，850℃、1min 情况下退火。具体操作是：快速升到设定温度，退火后继续在氮气保护下自然冷却到室温，然后取出样品。

2. 实验结果与讨论

如图 7.14 所示，随着温度的升高，结晶情况不断发生变化，750℃时晶化率为 52%，随着退火温度的增加，非晶硅薄膜晶化得越来越充分，在 850℃时非晶硅薄膜已经结晶得很好，晶化的 $520cm^{-1}$特征峰明显，晶化率为 92%。以后随温度的升高情况变化不大。在 850℃左右存在一个结晶情况比较好的极值点。分析 Raman 散射谱可得出，在 750 ~ 1000℃范围内，随温度的升高，薄膜的结晶情况越来越好，850℃时结晶最好，存在一个光退火晶化的最佳温度极值点，符合量子态现象的第一个特征，XRD 图也证实了这一点。

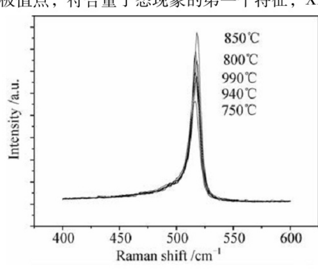


图 7.14　a – Si: H 薄膜在 750℃、800℃、850℃、940℃、990℃退火 2min 后的 Raman 图

用 RIGAKU D/MAX－3B 型 X 射线衍射仪测定硅膜的 XRD 图谱，图 7.15 给出了测量的 XRD 对比图。从图 7.15 中可以看出：硅膜在 750℃退火 2min 后的 XRD 谱线出现晶体硅的特征峰，28°处显示 Si(111)，说明样品已经晶化；而在 800℃、850℃退火 2min，XRD 谱出现的 Si(111)晶向的特征峰更加明显，说明非晶硅薄膜晶化效果更好，晶化程度更高；940℃、990℃退火 2min，XRD 谱出现的 Si(111)晶向的特征峰与 850℃退火 2min 相比，没有明显增加，说明 850℃时结晶最好，存在一个光退火晶化最佳温度极值点，这与拉曼图的结果一致。

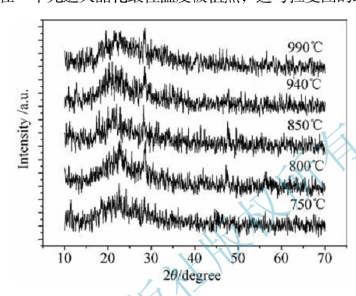


图 7.15　a－Si:H 薄膜在 750℃、800℃、850℃、940℃、990℃退火 2min 后的 XRD 图

利用 XRD 测量的多晶硅薄膜平均晶粒尺寸也验证了这一点见表 7－4。

表 7－4　平均晶粒大小与退火温度

退火温度/℃	750	800	850	940	990
平均晶粒大小/Å	227	229	318	206	225

从以上分析可以看出，在 750℃以上光退火 2 分钟，晶化的 $520cm^{-1}$特征峰明显，晶化效果明显，并且在 850℃附近存在一个极值点，这一点与常规电阻炉退火相一致。只是光退火与常规炉子退火相比，时间大大减少。

图 7.16 给出了是非晶硅薄膜在 700℃、10min，700℃、20min，750℃、2min，850℃、1min 情况下退火 Raman 的光谱图。可以看出，非晶硅薄膜在 700℃退火 10min，谱线只在 $480cm^{-1}$处呈现宽峰，没有 $520cm^{-1}$峰，说明还未晶化，仍为非晶态；700℃退火 20min，谱线在晶体硅的特征峰位 $520cm^{-1}$附近出现了极小的尖峰，晶化率为 12%，说明非晶硅薄膜已开始晶化，但只有极少的非晶硅转变成晶态；750℃退火 2min，谱线 $520cm^{-1}$处的峰值增强，晶化率为 38%，表明薄膜样品的结晶度增高；850℃退火 1min 时晶化率为 70%，表明薄膜样品的结晶比较充分。对比非晶硅薄膜 700℃、20min，750℃、2min 退火后的 XRD 图，可以推断在 700℃和 750℃之间存在一个温度极值点。当退火温度低于这个温度时，非晶硅薄膜晶化比较困难；而当退火温度高于这个温度时，非晶硅薄膜则很容易发生晶化，这一点称为光退火开始晶化温度点。

图 7.17 给出了同样的结果：非晶硅薄膜在 700℃退火 20min 后的 XRD 谱线没有出现晶体硅的特征峰，说明样品没有晶化或者晶化量极少；而在 750℃退火 2min 时，XRD 谱就明显出现了 Si(111)晶向的特征峰，说明非晶硅薄膜已明显发生了晶化。



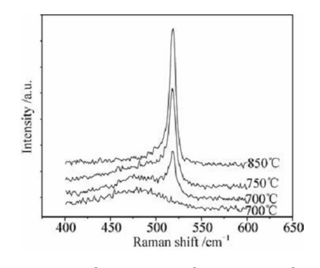


图 7.16 700℃、10min，700℃、20min，750℃、2min，850℃、1min 退火后的 Raman 图

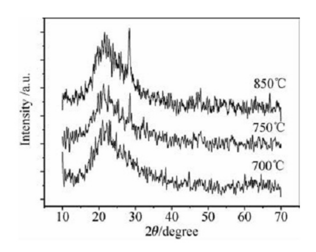


图 7.17 a－Si∶H 薄膜在 700℃、20min，750℃、2min，850℃、1min 退火后的 XRD 图

7.2.2 光退火的时间研究

为了进一步研究晶化时间的影响，在不同的退火温度点选择不同的退火时间进行对比。

1. 实验方法

第一步，将清洗过的石英玻璃衬底置于 PECVD 系统中，衬底温度为 100℃，射频电源功率是 60W。第二步，用相同的方法，非晶硅薄膜在 850℃ 下退火 1min、2min、5min、10min；在 750℃ 下退火 2min、5min、8min、10min、15min。

2. 实验结果与讨论

Raman 散射谱显示：在退火温度为 850℃ 且不变的情况下，随着退火时间的延长，由 1min、2min、5min 到 10min(如图 7.18 所示)，硅薄膜晶化得越来越充分，520cm^{-1} 晶硅特征峰都非常明显，晶化率在 70% 以上，非晶硅薄膜晶化比较充分。从 520cm^{-1} 晶硅特征峰的相对高度来看，在 850℃ 下退火 5min 硅膜结晶情况相对比较好，随着退火时间的延长，520cm^{-1} 晶硅特征峰相对增加不多，在 5min 左右时存在一个晶化相对比较好的极值点。5min 时晶粒最大，以后随时间的延长晶粒停止变大，符合量子态现象的第一个特征。

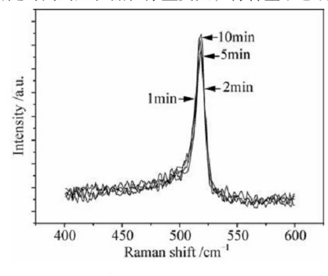


图 7.18 a－Si∶H 薄膜在 850℃退火 1min、2min、5min、10min 的 Raman 图

利用 RIGAKU D/MAX -3B XRD 计算所得的多晶硅薄膜的平均晶粒尺寸见表 7-5。可以看出，在 Raman 散射谱中 5min 与 10min 的特征峰的相对高度变化不大，而 XRD 计算的晶粒尺寸相差比较大，原因可能是，随着退火时间的延长有更多的小晶粒出现，使硅薄膜的平均晶粒尺寸减小。

表 7-5　平均晶粒大小与退火时间(850℃)

退火时间/min	1	2	5	10
平均晶粒大小/Å	223	248	358	203

图 7.19 所示的 Raman 散射谱显示 a-Si:H 薄膜在 750℃ 退火 5min、8min、10min、15min 的晶化情况。可以看出，随着退火时间从 5 分钟延长，520cm^{-1}处的波峰逐渐增高，表明样品结晶情况越来越好；在 8 分钟波峰最高，然后随着退火时间的延长，从 8 分钟增加到 10 分钟、15 分钟，520cm^{-1}处的波峰停止增高，还有降低的趋势。从拉曼图拟合计算的晶化率大小可以看出：退火时间 5 分钟时晶化率为 16%，退火时间 8 分钟以上时晶化率差别不大，均超过 54%。可见，退火温度在 750℃时，随着退火时间的变化，结晶情况发生变化，在 8 分钟出现一个极值点，此时，样品的晶化率较高，晶粒较大。可见，退火温度在 750℃时，晶粒大小在退火时间为 8min 左右时存在一个晶化相对比较好的极值点，符合量子态现象的第一个特征，XRD 图也证实了这一点。

从图 7.20 所示的 XRD 图可以看出，在 750℃ 退火 2min 时，XRD 谱就明显出现了 Si(111)晶向的特征峰，说明 a-Si:H 薄膜已开始了晶化；退火 5min 时，图中谱线的 Si(111)晶向峰更强，说明 a-Si:H 薄膜的晶化程度更高；在 8 分钟出现一个极值点，以后，随着退火时间的延长，Si(111)结晶情况停止增加，并且有降低的趋势。a-Si:H 薄膜 750℃退火的 XRD 对比图显示，随着退火时间的变化，结晶情况发生变化，也会出现一个极值点，并且，晶化后的多晶硅薄膜有明显的择优取向，择优取向为(111)晶向。得到的平均晶粒大小见表 7-6。平均晶粒大小和晶化率在 750℃退火 8 分钟出现一个极值点，但此后随着退火时间的延长晶粒大小有变小的趋势，晶化率有变大的趋势，这是因为 750℃退火时 8 分钟是一个平均晶粒大的极值点，过了这个时间点晶粒变小；晶粒虽然变小，但仍有尚未结晶的非晶继续晶化，所以晶化率仍然变大，尽管变化幅度不大。

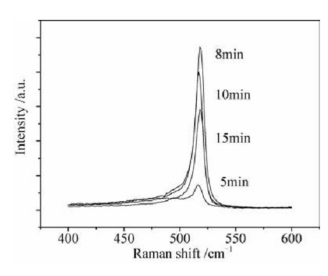


图 7.19　a-Si:H 薄膜在 750℃退火 5min、8min、10min、15min 的 Raman 图

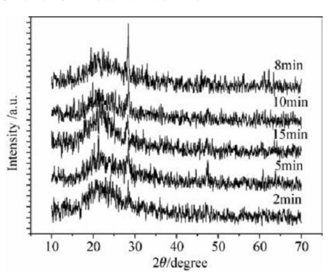


图 7.20　a-Si:H 薄膜在 750℃退火 2min、5min、8min、10min、15min 的 XRD 图



表 7－6 平均晶粒大小与退火时间(750℃)

退火时间/min	2	5	8	10	15
平均晶粒大小 Å	171	75	301	158	227

可见，正如设想的那样：用退火制备多晶硅薄膜的过程中，同样出现量子态现象，这一实验结果与常规炉子退火制备多晶硅薄膜的情况一致。

在多晶硅薄膜表面，有一些颗粒状的结晶圆团突出在结晶表面上，如图 7.21、图 7.22所示。当退火时间较长时，光子提供的能量，除促使硅膜结晶外，多余的能量使硅原子跃迁到硅膜表面。薄膜生长有以下几种模式。①二维生长模式。衬底上形成许多晶核，晶核长大后连接成单原子层，铺满衬底后继续上述过程，一层一层地生长成二维平面。②三维生长模式。衬底上形成许多三维的岛状晶核，岛状晶核长大后形成表面粗糙的硅膜。③单层二维生长后三维生长模式。处于前两者之间，先形成单层膜后，再进行岛状生长。这种模式一般发生在二维生长后膜内出现应力的情况下。衬底上的原子团簇可以有多种组态，在温度较高，原子容易迁移时，多种组态会趋向一个最稳定的原子组态，其生长模式为二维生长。继续二维生长时应变能显著增大，不得不转向三维岛状生长。不同的能量，促使薄膜有不同的生长方式。提供晶化的是卤钨灯发出的光，卤钨灯的光不是单色光，是各波段光的组合，不同频率的光，促使薄膜有不同的生长方式。不同的温度使光子能量分布不同，所以，产生不同形貌的多晶硅薄膜，这一问题可以深入研究。

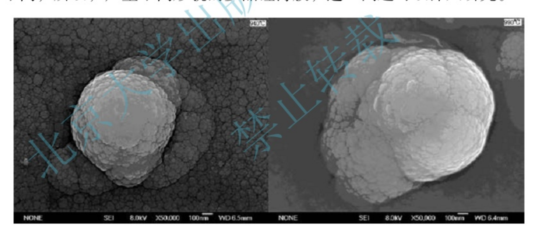


图 7.21 940℃、990℃退火 2min 的 SEM 图

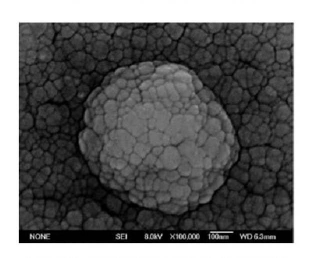


图 7.22 750℃光退火 15min 的 SEM 图

7.3 常规电阻炉退火与光退火固相晶化的对比

从上面的实验可以看出，在制备多晶硅薄膜的过程中，光退火和常规炉子退火都能达到晶化的目的，并且两者有很多相似的地方。下面将两者进行退火对比，分析晶化机理。

1. 实验方法

第一步，以经过标准工艺清洗的石英玻璃为衬底，氢稀释比95%，沉积室中电极间距2cm，放电功率为50W，沉积时间2.5h，衬底温度分别为30℃、350℃、450℃。第二步，把30℃、350℃和450℃温度下沉积的样品用N_2作保护，在850℃下用传统炉子退火3个小时；在850℃下用卤钨灯光照退火5分钟。

2. 实验结果及分析

1）拉曼光谱与XRD的对比

由于两种方法的退火情况相差很大，并且图谱背景噪声比较强，所以，图谱比较杂乱。但是将图谱仔细比较后可以发现一些有用的信息：衬底温度从30℃、350℃到450℃（如图7.23、图7.24、图7.25所示），所有样品的拉曼峰值在520cm^{-1}比较明显，说明硅膜已经晶化比较充分。

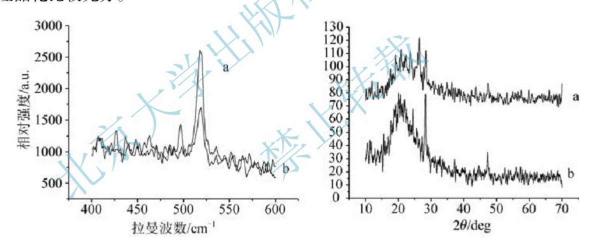


图7.23　30℃沉积、850℃退火后的拉曼图和XRD图（a光退火，b炉子退火）

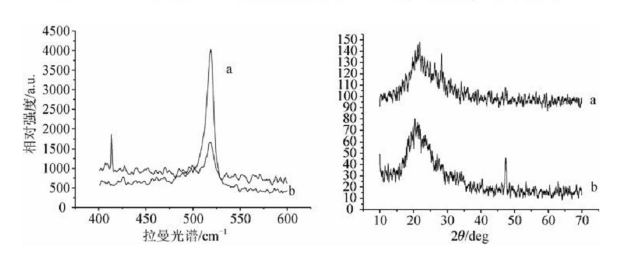
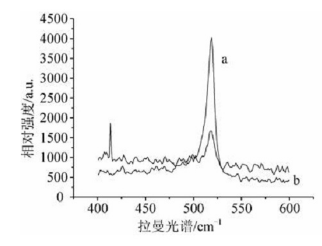


图7.24　350℃沉积、850℃退火后的拉曼图和XRD图（a光退火，b炉子退火）





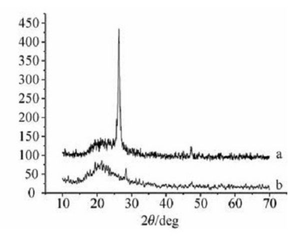
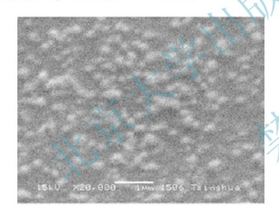


图7.25　450℃沉积、850℃退火后的拉曼图和XRD图(a光退火，b炉子退火)

两种方法在850℃下退火，从XRD的对比图中可以看出，谱线在28°和47°处分别出现了两个代表Si(111)和Si(220)的特征峰，这说明a－Si∶H薄膜发生了明显的晶化，而且具有择优取向，择优取向为(111)晶向。对(111)方向的衍射峰进行拟合，然后利用谢乐公式计算出的多晶硅薄膜的平均晶粒尺寸是30nm左右。

2）SEM的对比结果

从图7.26和图7.27中可以看出，用传统炉子加热在850℃退火3h，形成更大的不均匀的多晶硅晶粒集团；用光在850℃退火5min获得的多晶硅薄膜，晶粒相对均匀，表面结构平滑。



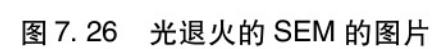


图7.26　光退火的SEM的图片

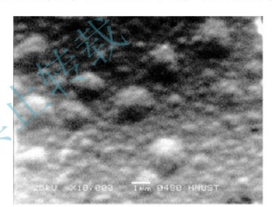


图7.27　炉子退火后的SEM的图片

非晶硅薄膜由硅原子、氢原子以及硅氢原子团组成，以Si－Si键、Si－H键的状态存在。含硅原子的分子在外界作用下分裂，随着自由的硅原子密度增大，形成大的基团，沉积在玻璃衬底上，先形成晶核，晶核逐渐成长为晶粒，随着退火温度的升高、退火时间的延长，有更多更大的多晶硅晶粒出现。这些硅原子扩散、振动，排列成稳定的单晶硅或类似单晶硅的原子结构。

从非晶态薄膜到多晶态薄膜，是一种能态转换到另一种能态的过程，需要吸收能量。当提供驱动转化的能量正好等于薄膜从非晶态到多晶态各过程所需要的能量时，是较佳方案。常规退火是通过加热电阻丝所释放的热能，使样品达到并维持一定的温度，可以近似看成是一个黑体辐射；同样，光退火是通过卤钨灯发光所释放的能量使薄膜从非晶态到多晶态，也可以近似看成是一个黑体辐射。根据普朗克黑体辐射公式，黑体辐射对应某一个频率的能量都对应同一个温度，辐射能量密度只与频率以及物体的绝对温度有关，与黑体形状以及组成黑体的物质无关，并且温度越高，辐射的能量密度越大，能量峰值越向短波方向移动，其辐射能量可表示为

$$E = h\nu\Delta\nu\ \{1/\ [\exp(h\nu/kT)\ -1]\ +1/2\}$$

式中 h 是普朗克常数，ν 是辐射的频率，$\Delta\nu$ 是被辐射占据的频带，T 是绝对温度，k 是玻耳兹曼常数。大括号中的前一项被称为玻色—爱因斯坦项，后一项被称为零点能。所以，尽管常规退火和光退火方式大大不同，但两者在中温区有相近的比较好的退火温度点。

常规退火是通过加热电阻丝所释放的热能，给非晶硅薄膜中的硅原子提供转化需要的能量，加热电阻丝时所释放的热能是从低到高的各种能级的能量，其中真正符合需要的能量占总能量的比例不高，因此，要有足够符合需要的能量，必须延长加热时间。光退火是通过大面积的光照实现，光退火方式提供需要的能量更加直接，使非晶态薄膜转到多晶态薄膜更容易，需要的时间更短。这里的光仍然是不同频率光的组合。如果直接提供能态转化需要的单色光，就可以进一步节约能量、时间。

常规电阻炉退火是通过加热电阻丝所释放的热能，给非晶硅薄膜中的硅原子团提供激活能，时间长，硅原子及集团充分运动碰撞，所以退火后的薄膜晶粒聚合在一起，分布不均匀；采用光退火是通过大面积的光照，时间短，退火后获得的多晶硅薄膜的薄膜晶粒分布比较均匀，结构平滑。另外，光退火的时间比常规退火缩短很多，这在工业应用中有巨大的优势。

为了进一步说明非晶—结晶相界面不断向非晶相一侧推移的过程，从非晶相到结晶相和由结晶相到非晶相都需要一定的激活能够越过各自的势垒，设一个原子由非晶相越过界面达到结晶相所需要的激活能为 G，硅原子的振动频率为 r_0，则在温度 T 时一个硅原子由非晶相到晶相越过界面的跳跃频率 r 为 $r = r_0\exp\ (\ -G/kT)$。其中 k 为玻耳兹曼常数。可见，晶化的难易主要取决于两个因素：非晶与晶相的自由能差和非晶相的初始情况。在非晶相的初始情况一定时，外界提供的能量大于自由能差就容易越过界面发生晶化。当外界提供的能量由加热方法获得时，根据热运动的玻耳兹曼分布，需要的能量只是整个能量的一部分，晶化需要的时间也就多；当外界提供的能量是由光照方法获得时，需要的能量占的比例就相对较多，所以晶化需要的时间也就相对少得多。

需要特别指出的是，常规电阻加热有其独特的优势。因为晶硅物质的晶格点阵中，硅原子不是静止不动的，而是在节点平衡位置上不断地振动。晶格振动的能量也是量子化的，它的能量量子称为声子，等于 $h\gamma$(h 是普朗克常数，γ 是晶格全振动的角频率)，它的最大值约为0.03eV，这个值很小，热运动很容易激发声子。常规电阻炉退火是通过加热电阻丝时所释放的热能给非晶硅薄膜中的硅原子团提供激活能，电阻丝通电时，大量电子定向运动，并与其他电子、原子发生碰撞，为硅原子团提供激活能，有利于硅原子形成晶硅物质，因此，常规退火方法有利于硅原子运动，排列成整齐的大晶粒。而光照情况下，当光子照射入非晶硅薄膜中，发生物质相互作用时，除了损失部分能量外，还有大部分能量转换为热能，导致温度升高，也能使硅原子运动，排列成整齐的大晶粒，可以看出，从提供硅原子振动、扩散的能量方面看，光照方式不如电阻丝加热来得直接。所以，常规电阻加热有助于硅原子运动，形成晶粒，也就是说，一定程度的电阻加热有助于形成大的晶粒。

3. 结论

①用 PECVD 法沉积非晶硅薄膜，通过常规电阻炉退火和光退火均可获得多晶硅薄膜；光退火后获得的多晶硅薄膜晶粒分布比较均匀，常规电阻炉退火后的薄膜晶粒分布不均匀。②用两种方法都可以达到一定的晶化效果，并且有类似的较佳温度点。两种方法都可以获得晶粒大小近似的多晶硅薄膜，但光退火比常规退火的时间大大缩短。③常规电阻加热有助于硅原子运动，使硅原子排列整齐，更有助于后期形成大的晶粒。



7.4 硅薄膜结构和性能的自然衰变

用 PECVD 法在玻璃衬底上沉积非晶硅薄膜，然后用退火方法制备大晶粒多晶硅薄膜，存在一个中间过程。如果这一过程的时间过长，对薄膜有什么影响？下面来分析非晶硅薄膜在自然状态下的衰变情况。

1. 实验方法

第一步，实验所用的非晶硅薄膜样品均用 PECVD 法制备，用普通玻璃作衬底，置于 PECVD 系统中，射频辉光放电分解 $SiH_4 + H_2$，制得非晶硅薄膜。氢稀释比 95%，沉积室中电极间距 2cm，放电功率为 50W，沉积时间 1h，衬底温度分别为 200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃。第二步，把样品置于室温，避光保存 3 个月。

2. 实验结果与讨论

图 7.28 给出了 200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃温度下沉积的样品在 3 个月前后的拉曼光谱对比图。从对比图中可以看出，一些样品的拉曼峰值在 $520cm^{-1}$ 附近比较明显，而 3 个月后几乎消失，没有结晶峰，说明实验沉积的非晶硅薄膜含有少量结晶颗粒，但不稳定，发生了衰变。

PECVD 法是在低压化学气相沉积过程进行的同时，利用辉光放电等对沉积过程施加影响的技术。在 PECVD 装置中，工作气压大约为 5～500Pa，电子和离子密度达 10^9～10^{12} 个 · cm^{-3}，平均电子能量达 1～10eV。实验采用 H_2 和 SiH_x 为反应气体，在 H_2 和 SiH_x 稀释比和反应气压一定的条件下，其薄膜的生长主要取决于衬底温度和射频功率两个工艺参数。由于沉积膜层表面吸附着大量的氢原子，不利于结晶相薄膜层的形成，因此在生长过程中必然同时伴随着脱氢过程的发生，它直接关系到晶核的形成、分布、大小以及膜层生长速率。SiH_x 的表面吸附速率及表面粘附系数的大小是表面化学反应中的两个重要参数。形成的薄膜中最后的氢含量，取决于表面层中氢的释放以及表面同反应基吸附之间的细致平衡过程。低温下薄膜沉积及所有过程均低于 600℃，所有的薄膜沉积技术在此温度范围内都需要额外的能量来源（如等离子体、离子辅助、热丝等）来加快沉积，或者依靠固相晶化法将最初的非晶态硅晶化。具体的过程是，外界通入氢气和硅烷气体，气体的稀释比和流量通过调节阀控制，混合气体进入预先抽到高真空的反应室内。调节气体流量，可以使反应室的气压达到所要求的数值。在系统的两个电极之间加上电压时，由阴极发射出的电子从电场中得到能量，与反应室中的气体原子或分子碰撞，使其分解、激发或电离产生辉光，并在反应室中形成很多电子、离子、活性基以及亚稳的原子和分子等。这些粒子所带的正电荷和负电荷总数相等，是一种等离子体，等离子是部分电离化的气体，称为物质的第四种状态，它能激励薄膜的沉积。组成等离子体的这些粒子团，会通过扩散沉积在衬底上，形成薄膜。

非晶结构的形成、转化是一个动态过程，在这一过程中必将发生状态的转变，是一个动态平衡过程。一方面不断有新的原子团转化为非晶相原子团，也可能形成纳晶；另一方面，这些非晶相原子团不断消失。直接沉积的硅薄膜材料，尚未形成较稳定的晶粒，基团之间结合力不强，状态不稳定，在自然状态下会扩散、变化分解；或受到氧化，硅原子或基团之间的结构发生变化，因此 3 个月后硅膜退化，拉曼峰值几乎消失。

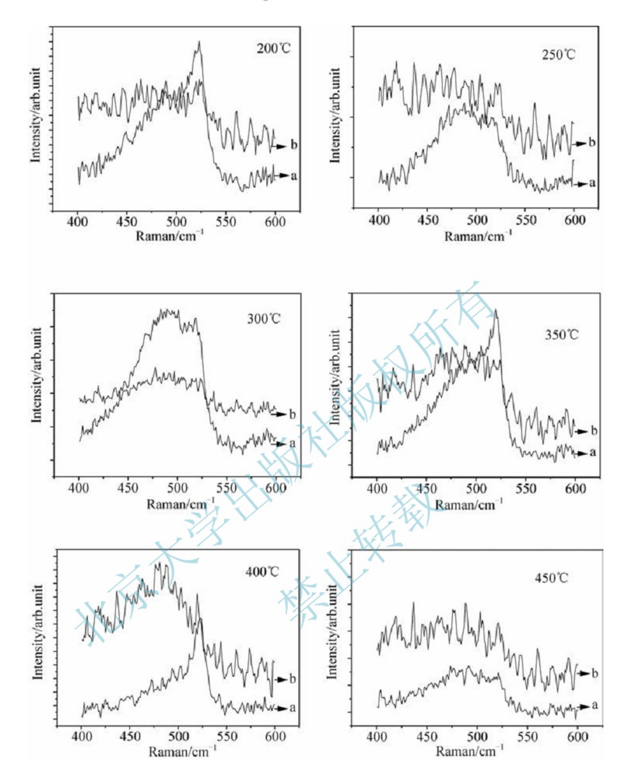


图 7.28　不同温度下沉积样品及存放 3 个月后的拉曼光谱对比图(a、b 分别为 3 个月前后)

3. 结论

可以看出，低温沉积的非晶硅薄膜性能结构不稳定，在自然条件下会发生衰变，应减少在中间过程的时间，尽快进入下一步工艺。根据光退火与用 PECVD 法制备非晶硅(微晶硅)薄膜技术兼容的优点，可以设想，在 PECVD 室内沉积、退火晶化依次完成，并且可以根据需要交替多次进行，从而大大降低工艺复杂度和生产成本。沉积样品示意图如图 7.29 所示。



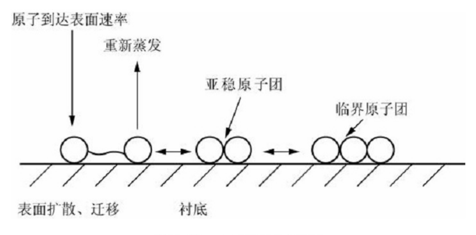


图 7.29　沉积样品示意图

7.5　关于硅薄膜与玻璃基底的结合问题

另外，在非晶硅薄膜退火制备多晶硅薄膜过程中，人们发现硅薄膜与玻璃基底有明显的分离现象。这种现象无论在多晶硅薄膜太阳电池制作，还是在其他工业应用方面都是应该避免出现的，下面对此现象进行研究。图 7.30 所示的几张 SEM 图是在大小为 1cm × 1cm 的石英玻璃上，通过 PECVD 沉积非晶硅薄膜，然后中温光退火后的多晶硅薄膜的切面图。从 SEM 图可以看出：硅薄膜与玻璃基底有明显的分离现象。可以推测，随着玻璃面积的增加，这种分离现象会更加明显。

出现硅薄膜与玻璃基底有明显分离现象的主要原因是：玻璃与硅薄膜的化学组成和膨胀系数不同。硅薄膜的膨胀系数为 2.44($10^{-6}\cdot℃^{-1}$)，而玻璃的膨胀系数为 3 ~ 8($10^{-6}\cdot℃^{-1}$)。并且，玻璃根本就不是一种晶体，两种状态相差较大，因此，在比较高的温度下就出现了分离现象。那么，如何避免这种情况的出现呢？

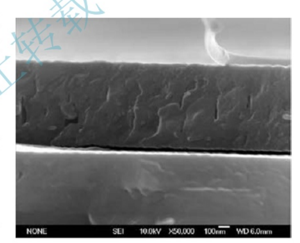


图 7.30　多晶硅薄膜 SEM 截面图

玻璃的软化点是可以调整的。玻璃的软化点与玻璃黏度息息相关，受玻璃熔体内部结构的影响较大。通常以一根直径为 0.65 ~ 1.0mm、长 22.9cm 的玻璃丝悬挂在一个特制的加热炉中，在 10℃/min 的升温速度下，玻璃丝在自重下伸长的速度达到每分钟 1mm，此时的温度称为玻璃的软化点温度。玻璃的黏度越高，软化点就越高；相反，黏度越低，软化点也就越低。玻璃是一种在结构上具有远程无序、近程有序性质的物质，如果个别部分移开的话，必然要产生断键。把键断开所需要的能量由热能来提供，玻璃中结合的键越强，玻璃的熔化温度就越高。但玻璃到达熔化温度后，并不是所有的键都断裂，而只是其中的一部分断裂，因而在玻璃的熔体中存在一定大小的断片，它们的活动性是受到限制的，也就是玻璃熔体中的结构组元发生粘滞流动，说明玻璃熔体一般都具有较大的黏度。温度越高，断键越多，黏度也就越低。因此，可以根据不同的需要，调整配方，生产软化点温度不同的玻璃，选择调整玻璃的软化点温度使之与制备多晶硅薄膜的温度相匹配。

在以玻璃为基底制备多晶硅薄膜以及制造多晶硅薄膜太阳电池的过程中，应该选择合适软化点的玻璃基底，使玻璃的软化点温度与最高退火温度点相匹配，处理过程中的最高温度应稍微高于玻璃软化点温度，这样可以使玻璃软化，与硅膜在处理过程中产生的变化相适应，在生产过程中形成一个整体，不出现玻璃基底与硅膜相分离的现象。

总之，玻璃是一种非晶固体，没有精确的熔点，在一定的温度开始软化，温度继续升高到一定程度后具有流动性。软化温度点与玻璃的成分有关，软化时玻璃的主要成分二氧化硅可发生晶形转化，但物理形态基本保持不变。因此，制备多晶硅薄膜的过程中，根据处理温度的不同，可以选择相匹配的不同软化点的玻璃，就不会出现玻璃基底与硅膜相分离的现象。

7.6 光退火制备多晶硅薄膜的计算

下面用等能量驱动原理，具体计算光作用与多晶硅薄膜量子态的形成。

非晶硅薄膜转化为多晶硅薄膜的主要过程是，非晶硅薄膜在光的照射下，硅氢键分裂，先形成晶核，晶核逐渐成长为晶粒，出现类似单晶的排列。由于 $SiH_{(n)}$ 的分裂，硅原子振动、转动、重新排列并形成多晶硅薄膜。所以，多晶硅薄膜的形成，是硅、氢原子组成的分子团与光相互作用的结果，这些作用是微观的量子作用，存在量子态现象。根据量子态模型的等能量驱动原理，只有当光子的能量正好与硅氢键分裂，分子振动、转动需要的能量相当时更容易发生共振吸收，从而发生能态转移。

首先分析物质内部分子的情况。分子内部的运动状态可以分 3 部分来描述。①分子的电子运动状态和电子能级：在分子中有两个或两个以上的原子核，电子在这样一个电场中运动。在分子中的电子运动，正如原子中的电子运动，也形成不同的状态，每一状态具有一定的能量，分子的电子态能级之差同原子能级之差相仿，如果分子的电子能级之间有跃迁，产生的光谱一般在可见光和紫外区域。②构成分子的诸原子之间的振动和振动能级：这也就是原子核带动周围电子的振动，多原子分子的振动比较复杂，是多种振动方式的叠加。振动的能量是量子化的，振动能级的间隔比电子能级的间隔小，如果只有振动能级的跃迁，而没有电子能级的跃过，所产生的光谱是在近红外区，波长是几个微米的数量级。③分子的转动和转动能级：这是分子的整体转动。对双原子分子要考虑转动轴通过分子质量中心并垂直于分子轴(原子核间的连线)的转动。对多原子分子的转动，如果分子的对称性高，也可以进行研究，转动能量也是量子化的，但能量比前两种情况要小得多，转动能级的间隔只相当于波长为毫米或厘米的数量级。

下面再分析在光照情况下的具体过程。光本质上是一种电磁波，光照 a－Si∶H 时，入射的电磁波使 a－Si∶H 产生新的振动转动，如图 7.31 和图 7.32 所示。

非晶硅薄膜主要以 Si∶H 的状态存在，要转化为以硅原子为主的多晶硅薄膜要考虑光照对 Si∶H 的作用，首先使 Si∶H 分裂。分析 Si∶H 的状态。



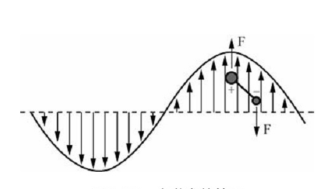


图 7.31　光激发的转距

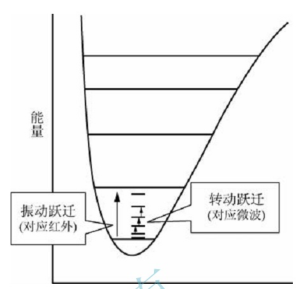


图 7.32　分子转动能量分立的量子态(一)

1. 纯转动谱

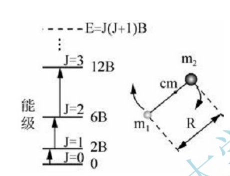


图 7.33　分子转动能量分立的量子态(二)

双原子的转动轴是通过质心而垂直于连接两原子核的直线的。振动转动的本征能量表现为分立的量子状态。数学表示为

$$E=\frac{1}{2}I_x\omega_x^2+\frac{1}{2}I_y\omega_y^2+\frac{1}{2}I_z\omega_z^2$$

分子的转动能量

$$E=\frac{L_x^2}{2I_x}+\frac{L_y^2}{2I_y}+\frac{L_z^2}{2I_z}$$

其中 $L_xL_yL_z$ 表示 3 个转动轴，$I_xI_yI_z$ 分别表示对应的转动惯量。

对双原子 SiH，用对应的哈密顿量表示的薛定谔方程

$$H\Psi=\frac{L^2}{2I}\Psi=\frac{J(J+1)h^2}{2I}\Psi$$

其中 J 是转动动量量子数。令转动常数为 B，则

按照量子力学，角动量应等于下式表示的数值

$$P=\ [J(J+1)]^{1/2}h/2\pi$$

实验和理论都证明转动能级的跃迁只能在邻近能级之间进行，即 $\triangle J=1$。所得光谱的波长应该有下式表达的数值

$$v=\frac{E''-E'}{ch}=\frac{1}{ch}[(E''_{振}-E'_{振})+(E''_{转}\ E'_{转})]$$

$$B=h/8\pi^2Ic$$

谱线波数的间隔是相等的，从转动能级 $J=0$ 到 $J=1$，相隔波数是 $2B$；从转动能级 $J=1$ 到 $J=2$，相隔波数是 $4B$；从转动能级 $J=2$ 到 $J=3$，相隔波数是 $6B$ 等。对双原子 Si:H 来说，代入硅的原子量 28、氢的原子量 1，计算得 $B=6.463\text{cm}^{-1}$。

则，对双原子 Si:H，从转动能级 $J=0$ 到 $J=1$，需要的能量(单位用波数表示)是 $E_1=$

$2B=20.926\text{cm}^{-1}$。从转动能级 $J=1$ 到 $J=2$，需要的能量(单位用波数表示)是 $E_2=4B=41.852\text{cm}^{-1}$。从转动能级 $J=2$ 到 $J=3$，需要的能量(单位用波数表示)是 $E_3=6B=83.704\text{cm}^{-1}$。当然，还有其他形式的转动跃迁。

2. 纯振动能级

对双原子 Si∶H 振动能级从基态到激发态需要的能量，为了简单，只计算从基态到最近激发态需要的能量 $\Delta J=1$。双原子 Si∶H 看成是一个量子谐振子，它们之间的键能为 $E_j=(k/m)^{1/2}$。其中 m 为约化质量；k 为谐振子常数。对双原子振动，$k=481\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$[2]。

$m=m_{si}m_h/m_{si}+m_h=(1.0078\times28.0855)/(1.0078+28.0855)=0.9729\text{amu}$

对双原子 Si∶H 振动，根据薛定谔方程求得能量本征值 $E_j=\dfrac{j(j+1)h^2}{2I}$。其中，$I$ 为转动惯量。

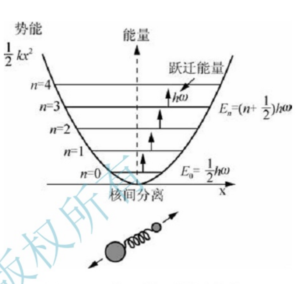


图 7.34　分子的振动转动能谱

为了简单，只计算从基态到最近激发态需要的能量，$\Delta J=1$。

$$\Delta E=h^2/I=12\times10^{13}\text{Hz}$$

对两个振动能级之间同时有转动变更的跃迁。分子由低能级 E' 跃迁到高能级 E'' 时，吸收光的频率(以波数表示)。图 7.34 为分子的振动转动能谱。

谱线的波数应该为

$$\begin{aligned}v&=\frac{E''-E'}{ch}=\frac{1}{ch}[(E''_{振}-E'_{振})+(E''_{转}-E'_{转})]\\&=V_0+2BJ\end{aligned}$$

$$\Delta B=6.564\ \text{cm}^{-1}$$

根据等能量驱动原理，当光提供的驱动转化的能量正好等于硅氢键之间的结合能时，才有利于硅氢键分裂，使硅原子转动振动，薄膜从非晶态到多晶态转化。对应这一能量的光是电磁波的一段，电磁波的波长分布如图 7.35 所示。

不同波段的电磁波与物质作用时有不同的效果。①低频率的波能穿过物体。②微波的能量为 0.00001 ~0.001eV，微波与物质作用时，使物质分子转动并产生热量。③红外线光子能量为 0.001 ~ 1.7eV。红外线与物质相互作用时，使物质分子振动。④光子能量为 1.7 ~3.1eV，使核外电子发生跃迁。⑤紫外线光子能量为 3.1 ~124eV，比可见光更容易使核外电子发生跃迁。⑥X 射线能使核外电子电离出质子电子对，发生康普顿效应。更详细的划分，红外线分为近红外和远红外。红外线的频率为 $0.003\times10^{14}\sim44\times10^{14}\text{Hz}$，波长为 750nm ~1mm，光子能量为 0.0012 ~1.65eV。

用光退火生长多晶硅薄膜过程中，用卤钨灯作光源，卤钨灯是一个黑体辐射，类似太阳光。辐射能量密度只和频率以及物体的绝对温度有关，和黑体形状以及组成黑体的物质无关，并且温度越高，辐射的能量密度越大，能量峰值越向短波方向移动，其辐射能量可表示为 $E=h\nu\Delta\nu\ \{1/[\exp(h\nu/kT)-1]^{1/2}\}$，式中，$h$ 是普朗克常数；ν 是辐射的频率；



$\Delta\nu$ 是被辐射占据的频带；T 是绝对温度，k 是玻耳兹曼常数。

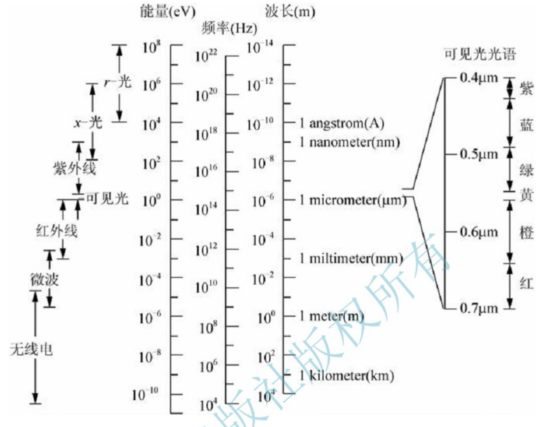


图 7.35　光的电磁波波长分布

根据等能量驱动原理，只有当光子的能量正好与 Si∶H 键分裂、硅氢分子振动转动需要的能量相当时才更容易发生共振吸收，从而发生能态转移。因此，光退火制备多晶硅薄膜表现出量子态现象，这与实验结果吻合。这进一步具体验证了等能量驱动原理，并提供了一个具体的计算实例。

本章研究制备多晶硅薄膜，温度在退火过程中起着关键作用。研究发现，退火温度的背后是对应一定波长的电磁波，所以，完全可以把注意力转向符合要求的电磁波，可以尽可能地降低退火处理温度，从而降低成本，提高生产效率，进一步增强多晶硅薄膜太阳电池的市场竞争力。

在光退火制备多晶硅薄膜的方法中，光的本质是电磁波，在将来的研究中，根据等能量驱动原理，可以将光退火的技术参数转为对应的更为精确的电磁波，以减少不必要波段产生的热量消耗，进一步优化工艺。另外，根据光(电磁波)退火与用 PECVD 法制备非晶硅(微晶硅)薄膜技术兼容的优点设想，可以在 PECVD 室内沉积、退火晶化依次完成，并且可以根据需要交替多次进行。从而大大降低工艺复杂度和生产成本。

习　　题

一、填空题

(1) 固相晶化技术包括________、________。

(2) 硅薄膜与玻璃的膨胀系数不同，硅薄膜的膨胀系数为________ 10^{-6}/℃，而玻璃的膨胀系数为________ 10^{-6}/℃。

（3）分子内部的运动状态可以分3部分：________、________、________。

（4）不同波段的电磁波与物质作用时有不同的效果。①________，使物质分子转动并产生热量。②________，与物质相互作用时，使物质分子振动。③________，使核外电子发生跃迁。④________，比可见光更容易使核外电子发生跃迁。⑤________使核外电子电离出质子电子对，发生康普顿效应。

二、名词解释

固相晶化技术　常规炉子退火　光退火

三、问答题

（1）简述常规炉子退火的晶化过程。

（2）分析光退火和常规炉子退火晶化机理的异同。

本章参考文献

[1] 娆若河，林璇瑛，吴萍，等．PCVD 法制备多晶硅薄膜中退火过程的研究[J]．功能材料，1998，10：449－450.

[2] 吴萍，娆若河，林璇瑛，等．a－Si∶H 薄膜固相晶化法制备大晶粒多晶硅薄膜[J]．汕头大学学报，1999，14(1)：19－22.

[3] 董会宁，杜开瑛，谢茂浓，等．非晶硅的两步快速退火固相晶化[J]．四川大学学报，1995，32(1)：95－96.

[4] 陈城钊，方健文，林璇瑛，等．a－Si∶H 薄膜固相晶化法制备多晶硅薄膜[J]．浙江师范大学学报，2002，25(3)：247－249.

[5] A. Szekeres，M. Gartner，F. Vasiliu，et al. Crystallization of a－Si∶H films by rapid thermal annealing[J]. Journal of Non－Crystlline Solids，1998，227：954－957.

[6] S. Hasegawa，S. Sakamoto，T. Inokuma，et al. Structure of recrystallized silicon films prepared from amorphous silicon deposited using disilane[J]. Applied Physics Letter，1993，62(11)：1218－1220.

[7] Y. Z. Wang，S. J. Fonash，O. O. Awaselkarim，et al. Crystallization of a－Si∶H on glass for active layers in thin film transistors：Effedts of glass coating[J]. Journal of electroch－em，1999，146：291.

[8] 杜开瑛，饶海波．由低温退火轻掺杂控制 a－Si∶H 膜的固相晶化成核[J]．物理学报，1994，43(6)：966－977.

[9] T. Matsuyama，et al. High－quality polycrystalline silicon thin film prepared by a solid phase crystallization method[J]. Journal of Non－crystalline Solids，1996，198－200：940－944.

[10] A. T. Voutsas，M. K. Hatalis，J. Boyce，et al. Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low－pressure chemical vapor deposition[J]. Journal of Applied Physics，1996，73(12)：6999－7006.

第8章 太阳电池应用系统

太阳电池组件需要配上控制系统等才能组成实用的太阳电池系统。太阳电池应用系统的设计需要考虑以下因素:①太阳电池系统使用的日光辐射情况;②太阳电池系统的负载功率;③太阳电池系统的输出电压情况,直、交流区别;④太阳电池系统每天需要工作的时间;⑤连续没有日光照射的阴雨天气长短;⑥太阳电池负载的情况(包括启动电流和负载电阻性质等); ⑦系统需求的数量; 等等。在设计光伏系统中，每一个决定都将影响到它的成本。如果由于不现实的要求而使系统过大，将使系统首期成本有不必要的增长。若使用不耐用的部分，则维修和替换成本将增加。如果在系统设计过程中选择不正确则很容易使整个系统的寿命周期成本增加，所以在设计光伏系统时要符合实际、灵活的原则。

8.1 独立型太阳电池系统

太阳电池系统(如图8.1所示)按运行方式不同分为独立型、并网型和混合型。按其规模可以分为大、中、小3类，其中，大型是指独立光伏电站；中型是指应用系统；小型是指比户用系统规模还要小的类型(如太阳能路灯，如图8.2所示)，小型的一般都是独立系统。



图8.1 太阳电池系统[2]



图 8.2 太阳电池路灯(作者摄于云南大理)

8.1.1 独立太阳电池系统的特点

独立型即不和电力公司公共电网并网的系统。太阳电池的光电转换效率，受到电池本身的温度、太阳光强和蓄电池电压浮动的影响，而这三者在一天内都会发生变化，太阳照在地面辐射光的光谱、光强受到大气层厚度(即大气质量)、地理位置、所在地的气候和气象、地形地物等的影响，其能量在一日、一月和一年内都有很大的变化，甚至各年之间的每年总辐射量也有较大的差别。地球上各地区受太阳光照射及辐射能变化的周期为一天24h，处在某一地区的太阳电池的发电量也有24h的周期性的变化，其规律与太阳照在该地区辐射的变化规律相同。另外，天气的变化将影响太阳电池组件的发电量，如果有连续的阴雨天，太阳电池组件就几乎不能发电，所以太阳电池的发电量是变量。

蓄电池组也是工作在浮充电状态下的，其电压随方阵发电量和负载用电量的变化而变化。蓄电池提供的能量还受环境温度的影响。太阳电池充放电控制器由电子元器件制造而成，它本身也需要耗能，而使用的元器件的性能、质量等也关系到耗能的大小，从而影响到充电的效率等。负载的用电情况也视用途而定，有固定的设备耗电量如通信中继站、无人气象站等，而有些设备如灯塔、航标灯、民用照明及生活用电等设备，用电量是经常有变化的。

对独立光伏系统来说，光伏发电是唯一的电力来源，这种情况下，从全天使用的时间上来区分，大致可分为白天、晚上和白天连晚上3种负载。对于仅在白天使用的负载，多数可以由光伏系统直接供电，减少了由于蓄电池充放电等引起的损耗，所配备的光伏系统容量可以适当减小。仅在晚上使用的负载其光伏系统所配备的容量就要相应增加。昼夜使用的负载所需要的容量则在两者之间。此外，从全年使用的时间上来区分，又可大致分为均衡性负载、季节性负载和随机性负载。影响光伏系统运行的因素很多，关系十分复杂，在实际情况下，要根据现场条件和运行情况而进行处理。

由于太阳辐射的随机性，无法确定光伏系统安装后方阵面上各个时段确切的太阳辐照量，只能根据气象台记录的历史资料作为参考。然而，通常气象台站提供的是水平面上的



太阳辐照量，需要将其换算成倾斜方阵面上的辐照量。对于一般的光伏系统而言，只要计算倾斜面上的月平均太阳辐照量即可，不必考虑瞬时太阳辐射通量。设计者的任务就是在太阳电池所处的环境条件下(即现场的地理位置、太阳辐射能、气候、气象、地形和地物等)，设计的太阳电池应用系统，既要讲究经济效益，又要保证系统的高可靠性。

8.1.2 独立太阳电池系统的基本组成

图8.3给出了一种常用的太阳能独立光伏发电系统结构的示意图，该系统由太阳电池阵列、DC/DC变换器、蓄电池组、DC/AC逆变器和交、直流负载构成。如果负载为直流则可不用DC/AC逆变器。DC/DC变换器将太阳电池阵列转换的电能传送给蓄电池组存储起来供日照不足时使用。蓄电池组的能量直接给直流负载供电或经DC/AC逆变器给交流负载供电。

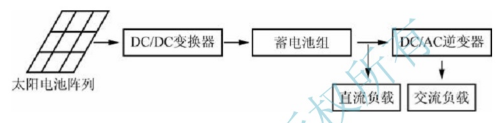


图8.3 独立光伏发电系统

独立太阳能发电系统的主要组成部分有：太阳电池组件及支架，免维护铅酸蓄电池，充放电控制器，逆变器(使用交流负载时使用)，各种专用交、直流灯具，配电柜及线缆等。控制箱箱体应材质良好，美观耐用；控制箱内放置免维护铅酸蓄电池和充放电控制器。阀控密封式铅酸蓄电池，由于其维护很少，故又被称为免维护电池，使用它有利于系统维护费用的降低；充放电控制器在设计上具备光控、时控、过充保护、过放保护和反接保护等功能。例如，对一个独立太阳能路灯系统，其工作原理是：太阳电池板白天接收太阳辐射能并转换为电能，经过充放电控制器储存在蓄电池中，夜晚当外界照度逐渐降低到一定数值、太阳电池板开路电压降低到对应数值，充放电控制器侦测到这一电压值后动作，蓄电池对灯具供电。蓄电池放电到设定时间后，充放电控制器动作，蓄电池放电结束。充放电控制器的主要作用是保护蓄电池。充放电的情况和路灯发光时间可以根据用户需要通过控制器设定。根据用户用电需要分为直流和交流两种。蓄电池放电为直流电，如果需要交流用电，需要加上把直流电变成交流电的逆变器。

8.1.3 太阳电池用蓄电池

蓄电池是用来将太阳电池组件产生的电能(直流)存储起来供后级负载使用的部件，在独立光伏系统中，一般都需要控制器来控制其充电状态和放电深度，以保护蓄电池，延长其使用寿命。深度循环电池用较大的电极板制成，可承受标定的充放电次数。深度循环是指放电深度在60%～70%，甚至更高。循环次数取决于放电深度、放电速度、充电速率等，主要特点是采用较厚的极板以及较高密度的活性物质。极板较厚，可以存储更多的容量，而且放电时，容量的释放速度较慢。而活性物质的高密度则可以保证它们在电池的极板/栅板中附着更长的时间，从而可以降低其衰减的程度。深循环状态下拥有较长的使用寿命，深循环后的恢复能力好。浅循环电池使用较轻的电极板，不能像深度循环电池那样多次地循环使用。太阳电池的电压要超过蓄电池工作电压的20%～30%，才能保证给蓄电池正常供电。蓄电池容量比负载日耗量高6倍以上为宜。

目前蓄电池主要有铅酸蓄电池、镍-金属氢化物蓄电池、锂离子蓄电池、燃料电池等。其中，铅酸电池价格低廉，其价格为其余类型电池价格的1/4～1/6，一次投资比较低，大多数用户能够承受，技术和制造工艺成熟；缺点是重量大、体积大、能量质量比低，对充放电要求严格。镍镉电池在有些国家使用，它们通常比铅酸电池贵，但镍镉电池寿命长，维修率低，耐用，可承受极热极冷的温度，而且可以完全放电，在某些系统中控制器就可以省下来不用了。控制器并不能通用，一般提供的控制器是为铅酸电池设计的。

蓄电池的容量决定负载所能维持的天数，通常是指没有外电力供应的情况下，完全由蓄电池储存的电量供给负载所能维持的天数，蓄电池容量可参考当地年平均连阴雨天数和客户的需要等因素决定。蓄电池的设计包括蓄电池容量的设计计算和蓄电池组的串并联设计。

1. 常用蓄电池的原理

蓄电池是一种可逆的直流电源，是提供和存储电能的电化学装置。所谓可逆即放电后经过充电能复原续用。蓄电池的电能是由浸在电解液中的两种不同极板之间发生化学反应产生的。蓄电池放电（流出电流）是化学能转化为电能的过程；蓄电池充电（流入电流）是电能转化为化学能的过程。例如，铅酸蓄电池，它由正、负极板，电解液和电解槽组成。正极板的活性物质是二氧化铅（PbO_2），负极板的活性物质是灰色海绵状金属铅（Pb），电解液是硫酸水溶液。蓄电池的充放电总化学方程式为

$$2PbSO_4 + 2H_2O \longleftrightarrow PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$$

充电过程中，在外加电场的作用之下，正负离子各向两极迁移，并在电极溶液界面处发生化学反应。充电时，正极板的$PbSO_4$恢复为PbO_2，负极板的$PbSO_4$恢复为Pb，电解液中的H_2SO_4增加，密度上升。充电一直进行到极板上的活性物质完全恢复到放电前的状态为止。如果继续充电，将引起水电解，放出大量气泡。蓄电池的正负极板浸入电解液中后，由于少量的活性物质溶解于电解质溶液，产生电极电位。由于正、负极板电极电位的不同而形成蓄电池的电动势。当正极板浸入电解液中时，少量的PbO_2溶入电解液中，与水生成$Pb(OH)_4$，再分解成四价铅离子和氢氧根离子。当两者达到动态平衡时，正极板的电位约为+2V。负极板处金属Pb与电解液作用变为Pb^{2+}，极板带负电，因为正负电荷互相吸引，Pb^{2+}有沉附于极板表面的倾向，当两者达到动态平衡时，极板的电极电位约为−0.1V，一个充足电的蓄电池（单格）的静止电动势E_0约为2.1V，实际测定结果为2.044V。

蓄电池放电时（如图8.4所示），在电池内部，电解质发生电解，正极板的PbO_2和负极板的Pb变为$PbSO_4$，电解液中的H_2SO_4减少，密度下降。电池外部，负极上的负电荷在蓄电池电动势作用之下源源不断地流向正极。整个系统形成了一个回路：在电池负极发生氧化反应，在电池正极发生还原反应。由于正极上的还原反应使得正极板电极电位逐渐降低，同时负极板上的氧化反应又促使电极电位升高，整个过程将引起蓄电池电动势的下降。蓄电池的放电过程是其充电过程的逆过程。

蓄电池放电终了，极板上尚有70%～80%的活性物质没有起作用，好的蓄电池应该充分提高极板活性物质的利用率。

2. 几种常用蓄电池

（1）铅酸密封蓄电池。铅酸密封蓄电池由正负极板、隔板、电解液、电池槽及连接条（或铅零件）、接线端子和排气阀等组成。



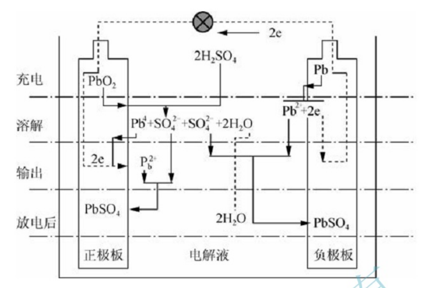


图 8.4　蓄电池的放电过程示意图

极板是蓄电池的核心部件，是带有栅格结构的铅栅格板。极板分正极板和负极板两种。正极板上的活性物质是二氧化铅，呈棕红色；负极板上的活性物质是海绵状纯铅，呈青灰色。用在独立光伏中系统的电池应是深度循环大负载类型的。由于极板材料铅较软，所以要加一些如锑或钙之类的元素以加强铅板的硬度，这样可改善电池的性能。

阀控式密封铅酸（VRLA）蓄电池具有不需补加酸水、无酸雾析出、可任意放置、搬运方便、使用清洁等优点，近几年在光伏发电系统中得到了广泛应用。但是，蓄电池组的价格相对昂贵，寿命较短，一般免维护的工作寿命为 5 年，而光伏电池板的稳定工作寿命为 25～30 年，蓄电池的存在势必影响光伏系统的寿命，因此，通过采用合适的充放电方法，尽量延长蓄电池的寿命，可以在很大程度上降低光伏系统的维护费用。

（2）铅-锑电池。铅-锑电池可承受深度放电，但因为水耗散大，需要定期维护。安装时，正负极板相互嵌合，之间插入隔板，用极板连接条将所有的正极和所有的负极分别连接，如此组装起来，便形成单格蓄电池。单格电池中负极板的数目比正极板多一块。不管单格蓄电池含有几块正极板和负极板，每个单格蓄电池均只能提供 2.1V 左右的电压。极板的数量越多，蓄电池能提供此电压的时间越长。以一个单格电池的正极边连接另一个单格电池的负极边的方式依次用链条连接，由铅锑合金制成，一个单格电池的正极桩与另一个单格电池的负极桩用链条串联焊接，最后留出一组正负极板作为蓄电池的正负极，这样，把若干个单格电池串联起来后即构成蓄电池。极板厚度越薄，活性物质的利用率就越高，容量就越大。极板面积越大，同时参与反应的物质就越多，容量就越大。同性极板中心距越小，蓄电池内阻就越小，容量就越大。

为减小尺寸、降低内阻，正负极板应该尽量靠近，但为了避免相互接触而短路，正负极板之间用绝缘的隔板隔开。隔板是多孔性材料，化学性能稳定，有良好的耐酸性和抗氧化性，目前对免维护铅酸蓄电池用的是玻璃纤维纸。

正负极板用铅合金焊接在一起组成，正、负极群装于电池槽内组成单体蓄电池。隔板用来隔离正、负极，防止短路。电解液主要由纯水与硫酸组成，配以一些添加剂混合而成。电解液的主要作用：一是参与电化学反应，是蓄电池活性物质之一；二是起导电作用，蓄电池使用时通过电解液中离子的迁移，起到导电作用，使电化学反应得以顺利进行，起到离子良好扩散（离子导电）的作用。安全阀是蓄电池的关键部件之一，它位于蓄电

池顶部，作用首先是密封，当蓄电池内压低于安全阀的闭阀压时安全阀关闭，防止内部气体的酸雾往外泄漏，同时也防止空气进入电池造成不良影响；同样，当蓄电池使用过程中内部产生的气压达到安全阀压时，安全阀打开将压力释放，防止产生电池变形、破裂和蓄电池内氧复合、水分损失等。

3. 蓄电池容量及设计

蓄电池的容量是指在规定的放电条件下，完全充足电的蓄电池所能放出的电量，用 C 表示。蓄电池的容量是标志蓄电池对外放电的能力、衡量蓄电池质量的优劣以及选用蓄电池的最重要指标。蓄电池的容量采用 Ah（安时）来计量，即容量等于放电电流与持续放电时间的乘积。电解液密度增大，电池电动势增大，参加反应的活性物质增多，电池容量就增大。但是，电解液密度过高，黏度增大，内阻增强，极板硫化趋势增大，电池容量就会减小，所以，要选取一个合适的电解液密度。温度对电池也有很大的影响，温度下降，黏度增加，电解液渗入极板困难，活性物质利用率低，内阻增加，容量下降。

蓄电池容量设计计算的基本步骤：第一步，将每天负载需要的用电量乘以根据客户实际情况确定的自给天数就可以得到初步的蓄电池容量。第二步，将第一步得到的蓄电池容量除以蓄电池的允许最大放电深度。因为不能让蓄电池在自给天数中完全放电，所以需要除以最大放电深度，得到所需要的蓄电池容量。最大放电深度的选择需要参考光伏系统中选择使用的蓄电池的性能参数。通常情况下，如果使用的是深循环型蓄电池，推荐使用 80% 放电深度（DOD）；如果使用的是浅循环蓄电池，推荐选用使用 50% DOD。设计蓄电池容量的基本公式为：蓄电池容量 =（自给天数 × 日平均负载）÷ 最大放电深度。

如果蓄电池的电压达不到要求，可以用串联的方法；如果蓄电池的电流达不到要求，可以用并联的方法。串联蓄电池数 = 负载标称电压/蓄电池标称电压，其中，蓄电池的供电电压称它的标称电压，负载的工作电压称其标称电压。我们举例说明：某光伏供电系统电压为 24 伏，选用标称电压 12 伏的蓄电池，则需要蓄电池 2 组串联。该光伏供电系统负载为 20Ah/天，自给天数为 4 天，如果使用低成本的浅循环蓄电池，蓄电池允许的最大放电深度为 50%，那么，蓄电池容量 = 4 天 ×（20Ah/天）÷ 0.5 = 160Ah。如果选用 12V/100Ah 的蓄电池，那么需要该蓄电池 2 串联 ×2 并联 =4 个。

4. 蓄电池的充电

新蓄电池和新修复的蓄电池必须进行初充电，使用中的蓄电池要进行补充充电。为了使蓄电池保持一定的容量和延长寿命，需定期进行过充电和锻炼充电。蓄电池是直流电源，必须用直流电源对其进行充电。充电时，充电电源的正极接蓄电池的正极，充电电源的负极接蓄电池的负极。初充电是对新蓄电池或更换极板后的蓄电池进行的首次充电。初充电的特点是充电电流小，充电时间长，必须彻底充足。在充电过程中，充电电流恒定不变（通过调整电压，保证电流不变）。充电时把同容量的蓄电池串联起来接入充电电源。一般采用两阶段充电法，在第一阶段用较大的电流充电，当单格电池电压升到 2.4V，电解液开始产生气泡时，将充电电流减小到一半进行第二阶段恒流充电，直到蓄电池完全充足电为止。恒流充电的优点是充电电流可任意选择，有益于延长蓄电池寿命，可用于初充电和去硫化充电；恒流充电的缺点是充电时间长，且需要经常调整充电电流。

蓄电池的充电方式主要有以下几种。

（1）恒流充电。是一直以恒定不变的电流进行充电，采用控制充电器的方法来实现。



这种通过控制充放电器来维持电流的方法操作简单、方便，特别适合于由多个蓄电池串联的蓄电池组。要使蓄电池放电慢，容量易于恢复，最好采用这种小电流长时间的充电模式。其缺点是：开始充电阶段恒流值比可充值小，在充电后期恒流值又比可充值大；整个充电时间长，析出气体多，对极板冲击大，能耗高，充电效率不超过65%。一般免维护的蓄电池不宜用此方法。恒流充电有一种变形方式——分段恒流充电，它是把充电后期的电流减小，避免了充电后期电流过大。通常需要根据光伏照明系统的要求和蓄电池的特性来确定充电电流的大小、时间、转换电流的时刻以及充电终止的判断依据等。

对铅酸蓄电池的充电，刚开始进行恒流充电，充电电源必须采用直流电源，充电开始阶段，端电压迅速上升，孔隙内迅速生成硫酸；稳定上升阶段，端电压缓慢上升至2.4V左右，孔隙内生成的硫酸向孔隙外扩散，当硫酸生成的速度与扩散速度达到平衡时，端电压随整个容器内电解液密度的变化而缓慢上升；充电末期，电压迅速上升到2.7V左右，且稳定不变，充电电流用于电解水，电解液呈沸腾状态。应避免长时间过充电。蓄电池充满电的特征是端电压上升到最大值2.7V，并在2～3h内不再增加，蓄电池内产生大量气泡，即电解液产生沸腾现象。

（2）恒压充电。是针对每只单体蓄电池以某一恒定电压进行充电。其优点为：充电电流开始很大，充电速度快，充电时间短，充电电流会随着电动势的上升，而逐渐减小到零，使充电自动停止，不必人工调整和照管，充电过程中析气量小，充电时间短，能耗低，充电效率可达80%。恒压充电的缺点是：充电电流大小不能调整，所以不能保证蓄电池彻底充足电，也不能用于初充电和去硫化充电。恒压充电一般应用在蓄电池组电压较低的场合。

（3）脉冲快速充电。就是以脉冲大电流充电来实现快速充电的方法，具体方法是：先用大电流恒流充电至电池电压为2.4V，停止充电15～25ms；反向脉冲充电，然后，停止充电25～40ms，如此循环，直至充足电量。

（4）智能充电。即最小损耗充电模式，它能够自动跟踪蓄电池可接受的充电电流，使其与蓄电池内部极化电流相一致。而常规的充电技术就不能动态跟踪蓄电池的实际状况及可接受充电电流的大小。智能充电系统由充电器与被充电蓄电池组成二元闭环电路，充电器根据蓄电池的状态确定充电参数，充电电流自始至终处在可接受的充电电流曲线附近，使蓄电池几乎在无气体析出条件下充电，做到既节约用电又对蓄电池无损伤。智能充电需要知道蓄电池可接受充电的电流曲线。

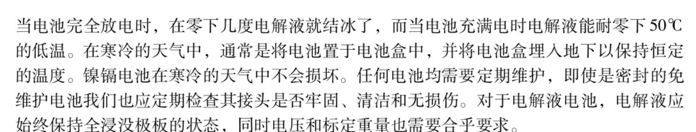
5. 蓄电池的放电

蓄电池开始放电时端电压由2.14V迅速下降至2.1V；极板孔隙内硫酸迅速消耗，电解液密度迅速下降，浓差极化增大。然后，进入相对稳定的阶段，端电压由2.1V缓慢下降至1.85V，极板孔隙外向孔隙内扩散的硫酸与孔隙内消耗的硫酸达到动态平衡。最后，蓄电池的放电进入迅速下降阶段，端电压由1.85V迅速下降至1.75V，电解液密度直线下降。

铅酸电池出厂时虽然做了严格的挑选，但使用一段时间以后，电压不均匀性会出现并逐渐变大，充电不能对欠充的进行补充，对过充的限制充入量。因此，在电池组使用中后期，应定期、不定期地测定每块电池的开路电压。电压较低的，单独补充充电，使其电压和容量与其他电池一致，尽量使它们的差距减小。

6. 蓄电池的使用和维护

在较冷的环境中，铅酸电池的电解液可能会结冰。结冰温度是电池充电状态的函数。



当电池完全放电时，在零下几度电解液就结冰了，而当电池充满电时电解液能耐零下50℃的低温。在寒冷的天气中，通常是将电池置于电池盒中，并将电池盒埋入地下以保持恒定的温度。镍镉电池在寒冷的天气中不会损坏。任何电池均需要定期维护，即使是密封的免维护电池我们也应定期检查其接头是否牢固、清洁和无损伤。对于电解液电池，电解液应始终保持全浸没极板的状态，同时电压和标定重量也需要合乎要求。

（1）蓄电池的故障。蓄电池的故障可以分为外部故障和内部故障。外部故障有外壳裂纹、极柱腐蚀、极柱松动、封胶干裂。内部故障有极板硫化、活性物质脱落、极板栅架腐蚀、极板短路、自放电、极板拱曲等。

故障一：极板硫化。极板硫化就是极板上生成一层白色粗晶粒的 $PbSO_4$，在正常充电时不能转化为 PbO_2 和 Pb 的现象。硫化的电池放电时，电压急剧降低，过早降至终止电压，电池容量减小。原因可能有以下4种：①蓄电池长期充电不足或放电后没有及时充电，导致极板上的 $PbSO_4$ 有一部分溶解于电解液中，环境温度越高，溶解度越大。当环境温度降低时，溶解度减小，溶解的 $PbSO_4$ 就会重新析出，在极板上再次结晶，形成硫化。②长期过量放电或小电流深度放电，使极板深处活性物质的孔隙内生成 $PbSO_4$。③新蓄电池初充电不彻底，活性物质未得到充分还原。④电解液密度过高、成分不纯，外部气温变化剧烈。

故障二：自放电。自放电是指蓄电池在无负载的状态下，电量自动消失的现象。随着电池使用时间的延长及电池温度的升高，自放电率会增加。对于新的电池，自放电率通常小于容量的5%，但对于旧的、质量不好的电池，自放电率可增至每月10%～15%。如果充足电的蓄电池在30天之内每昼夜容量降低超过2%，称为故障性自放电。原因可能是：①电解液不纯，杂质与极板之间以及沉附于极板上的不同杂质之间形成电位差，通过电解液产生局部放电；②蓄电池长期存放，硫酸下沉，使极板上、下部产生电位差引起自放电；③蓄电池溢出的电解液堆积在电池盖的表面，使正、负极柱形成通路；④极板活性物质脱落，下部沉积物过多使极板短路。

（2）蓄电池的使用和维护方法。蓄电池的正确使用和维护主要有以下几点：①检查蓄电池安装是否牢固，是否会因外界因素而损坏壳体；观察蓄电池外壳表面有无电解液漏出。另外不要将金属物放在蓄电池上，以防短路。②经常查看极柱和接线头连接得是否可靠。③容量一定要设计好，当需要用两块蓄电池串联使用时蓄电池的容量最好相等，不要过放电，否则会影响蓄电池的使用寿命。④注意使用温度。蓄电池的容量是指25℃时的数值，一般在20～30℃时使用比较理想。

铅酸蓄电池的使用寿命与是否过充电或过放电有很大关系，只要在太阳能光伏电源系统工作过程中保持蓄电池不过充电，也不过放电，就能延长其使用寿命。独立太阳电池系统一般是白天太阳电池充电到蓄电池，晚上蓄电池放电工作，这就需要控制器。当太阳光照射的时候，太阳电池组件产生的直流电流对蓄电池进行充电，到一定程度时，过充电压检测比较控制电路和过放电压检测比较控制电路同时对蓄电池端电压进行检测比较。蓄电池逐渐被充满，当其端电压大于预先设定的过充电压值时指示停止充电。当蓄电池放电时，负载工作正常，蓄电池对负载放电时端电压会逐渐降低，当端电压降低到小于预先设定的过放电压值时，自动切断负载回路，避免蓄电池继续放电，蓄电池又开始充电。

大多数电池有酸性或腐蚀性物质，如果操作不当就比较危险，甚至会危及生命。系统电器元件不能安装在电池附近，铅酸电池的酸性气体会腐蚀和损坏电子元件。任何电池对于人类，尤其是儿童，还有动物都是具有危险性的，所以应由有经验的人操作，同时，要保持输出端有



盖子，因为一个典型的光伏系统在输出端短路时能产生很大的电流，尽管这个电流仅持续几毫秒，但电压越高，危害越大，在12V电压下，如果电池偶然短路，大电流能引起火灾。

8.1.4 太阳电池组件的容量设计

太阳电池组件是太阳能发电系统中的核心部分，也是太阳能发电系统中价值最高的部分。它可以将太阳的辐射能转换为电能，或送往蓄电池中存储起来，或推动负载工作；另外，太阳电池作为系统的光控元件，从太阳电池两端电压的大小，即可检测户外的光亮程度，也就是从太阳电池电压的大小来判断天黑和天亮等。目前太阳电池主要是晶硅电池，未来还会包括薄膜太阳电池。晶硅电池的一个标准组件包括36片单体，使一个太阳电池组件大约能产生17V的电压。当应用系统需要更高的电压和电流组件时，可把多个组件组成太阳电池方阵，以获得所需要的电压和电流。

1. 太阳电池组件输出的计算方法

太阳电池组件的输出是指在标准状态下的情况，但在实际使用中，日照等环境条件是不可能和标准状态完全相同的，那么，如何利用太阳电池组件的额定输出和气象数据来估算实际情况下太阳电池组件的日输出呢？通常使用峰值小时数的方法估算太阳电池组件的输出。可以将实际的倾斜面上的太阳辐射转换成等同的标准太阳辐射，$1000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$就是用来标定太阳电池组件功率的标准辐射量，那么，某地方平均辐射为$6.0\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}$就基本等同于太阳电池组件在标准辐射下照射6h。例如，某个地区倾角为40度的斜面上按月平均每天的辐射量为$6.0\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}$，可以将其写成$6.0\text{h}1000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$。对于一个太阳电池组件，Imp为5Amps，那么每天发电的安时数为$6\times5\text{Amps}=30\text{Ah}$/天。

上述是使用峰值小时计算方法，此方法存在一定的偏差，原因如下。

（1）太阳组件电池输出的温度效应在该方法中被忽略。温度效应对由较少的电池片串联的太阳电池组件输出的影响就比由较多的电池片串联的太阳电池组件的输出影响要大。对于36片串联的太阳电池组件比较准确，但对于33片串联的太阳电池组件则较差，特别是在高温环境下。对于所有的太阳电池组件，在寒冷气候时的预计会更加准确。

（2）在峰值小时方法中，利用了气象数据中测量的总的太阳辐射，实际上，在每天的清晨和黄昏，有一段时间因为辐射很低，太阳电池组件产生的电压太小而无法供给负载使用或者给蓄电池充电，这就将会导致估算偏大。不过，一般情况下，上述误差不影响正常使用。

以上给出的只是容量的基本估算方法，在实际情况中还有很多性能参数会对容量的设计产生很大的影响。在进行光伏系统设计时，可以通过专业软件来辅助设计。如果使用得当，能大大减少计算量、节约时间、提高效率和准确度。

2. 独立光伏系统的工作电压

对独立光伏系统的工作电压的选择决定在于负载所需的电压和电流。如果系统电压设置与最大负载电压相等，则这些负载可直接接到系统的输出端。然而，对于限制电流为100A的系统的任何部分，在任何电源电路中电流应在20A以下，以保证使用安全；使电流低于推荐值就可使用标准的、普通的电气设备和导线。当负载需要交流电源时，直流系统电压应根据逆变器的特性而定，一些基本的规则如下。

（1）直流负载电压通常是12V或12V的倍数，如24V、36V、48V等，对直流系统，系统电压应为最大负载所需的电压。大多数直流光伏系统在12V下小于1千瓦。

(2) 如果负载需要不同的直流电压，选择具有最大电流的电压作为系统电压，负载所需电压与系统电压不一致时，可用直流-直流转换器来提供所需的电压。

(3) 独立光伏系统的绝大多数交流负载在120V下工作。

8.1.5 控制器

太阳能灯具系统中重要的一环是控制器，其性能直接影响到系统寿命，特别是蓄电池的寿命。系统通过控制器实现对系统工作状态的管理、蓄电池剩余容量的管理、蓄电池的MPPT(最大光伏功率跟踪)充电控制、主电源及备用电源的切换控制以及蓄电池的温度补偿等主要功能。控制器用工业级MCU(微控制器)做主控制器，通过对环境温度的测量，对蓄电池和太阳电池组件电压、电流等参数的检测判断，控制MOSFET(金属氧化物半导体效应管)器件的开通和关断，达到各种控制和保护功能，并对蓄电池起到过充电保护、过放电保护的作用。在温差较大的地方，合格的控制器还应具备温度补偿的功能。其他附加功能如光控开关、时控开关都应当是控制器的辅助功能。控制器是整个路灯系统中充当管理者的关键部件，它的最大功能是对蓄电池进行全面的管理，好的控制器应当根据蓄电池的特性，设定各个关键参数点，如蓄电池的过充点、过放点、恢复连接点等。在选择路灯控制器时，特别需要注意控制器恢复连接点参数，由于蓄电池有电压自恢复特性，当蓄电池处于过放电状态时，控制器切断负载，随后蓄电池电压恢复，如果这时控制器各参数点设置不当，则可能出现灯具闪烁不定的情况，缩短蓄电池和光源的寿命。

1. 控制系统

控制系统包括微机主控线路、充电驱动线路和照明驱动线路。微机主控线路是整个系统的控制核心，控制整个太阳能路灯系统的正常运行。微机主控线路具有测量功能，通过对太阳电池板电压、蓄电池电压等参数的检测判断，控制相应线路的开通或关断，实现各种控制和保护功能。充电驱动线路由MOSFET驱动模块及MOSFET组成。MOSFET驱动模块采用高速光耦隔离，发射极输出，有短路保护和慢速关断功能。选用的MOSFET为隔离式、节能型单片机开关电源专用IC，驱动LED的全电压输入范围为150~200V，输出电流为8~9A。输入电压范围宽，具有良好的电压调整率和负载调整率，抗干扰能力强，功耗低。系统通过充电驱动线路完成太阳电池组向蓄电池的充电，电路中还提供了相应的保护措施。照明驱动线路由IGBT(绝缘栅双极晶体管)驱动模块及MOSFET组成，实现对灯具亮度的调节和控制。

通过编程可以实现对照明系统机动、灵活的控制，可在任意时间段内通过PWM(脉冲宽度调制)方式实现开关控制，例如，路灯对前半夜与后半夜的亮度进行控制，控制比例依情况而定；开启单边路灯或者前半夜开灯，后半夜关灯。控制系统可以根据当地的地理位置、气象条件和负载状况做出最优化设计。但是由于季节因素，冬天太阳辐射要比夏天少，太阳电池阵列冬天产生的电量比夏天少，可是冬天需要照明的电量却比夏天多，从而使照明系统的发电量与需电量形成反差，依然难以平衡月发电量盈余和耗电量亏损。为了提高照明系统发电量的利用率，克服系统缺电带来的不足，在太阳能照明系统的发展中，人们不断地对照明系统常用的控制模式进行分析，设计各种实际可行的工作模式，同时光源技术也在不断地更新换代，蓄电池的充电模式也在不断的研究探索中有效利用率越来越高。

根据太阳能光伏系统的特点，运行要兼顾蓄电池剩余容量的影响。当正常开启时，利用蓄电池剩余容量检测方法得到当前蓄电池容量，通过查询后得到蓄电池将要维持的供电



时间，平均使用蓄电池现有电量，同时根据当晚可使用的蓄电池电量对系统照明方式灵活控制，合理使用蓄电池现有电量。

2. 蓄电池充放电控制

蓄电池充放电控制是整个系统的重要功能，它影响整个太阳能路灯系统的运行效率，还能防止蓄电池组的过充电和过放电。蓄电池的过充电或过放电对其性能和寿命有严重影响。充放电控制功能，按控制方式可分为开关控制(含单路和多路开关控制)型和脉宽调制控制(含最大功率跟踪控制)型。开关控制型中的开关器件，可以是继电器，也可以是MOS(半导体金属氧化物)晶体管。脉宽调制控制型只能选用MOS晶体管作为其开关器件。在白天晴天的情况下，根据蓄电池的剩余容量，选择相应的占空比方式向蓄电池充电，力求高效充电；夜间根据蓄电池的剩余容量及未来的天气情况，通过调整占空比方式调节灯亮度，以保证均衡合理地使用蓄电池。此外，系统还具有对蓄电池过充的保护功能，即充电电压高于保护电压时，自动调低蓄电池的充电电压；此后当电压降至维护电压时，蓄电池进入浮充状态，当低于维护电压后浮充关闭，进入均充状态。当蓄电池电压低于保护电压时，控制器自动关闭负载开关以保护蓄电池不受损坏。通过PWM方式充电，既可使太阳电池板发挥最大功效，又提高了系统的充电效率。

任何一个独立光伏系统都必须有防止反向电流从蓄电池流向阵列的方法。如果控制器没有这项功能的话，就要用到阻塞二极管，阻塞二极管既可在每一个并联支路，又可在阵列与控制器之间的干路上，但是当多条支路并联接成一个大系统时，则应在每条支路上使用阻塞二极管以防止由于支路故障或遮蔽引起的电流由强电流支路流向弱电流支路的现象。另外，如果有几个电池被遮蔽，则它们不会产生电流且形会成反向偏压，这就意味着被遮电池消耗功率发热，久而久之，形成故障，所以加上旁路二极管起保护作用。

在大多数光伏系统中都用到了控制器以保护蓄电池免于过充或过放。过充可能使电池中的电解液气化，造成故障，而电池过放会引起电池过早失效。过充、过放均有可能损害负载。所以控制器是光伏系统中的重要部件。控制器的功能是依靠电池的充电状态(SOC)来控制系统。当电池快要充满时控制器就会断开部分或全部的阵列；当电池放电低于预设水平时，全部或部分负载就会被断开(此时控制器包含有低压断路功能)。控制器有两个动作设定点，用以保护电池。每个控制点有一个动作补偿设置点。例如，一个12V的电池，控制器的阵列断路电压通常设定在14V，这样当电池电压达到这个值时，控制器就会把阵列断开，一般此时电池电压会迅速降到13V；控制器的阵列再接通电压通常设在12.8V，这样当电池电压降到12.8V时，控制器动作，把阵列接到电池上继续对电池充电。同样地，当电压达到11.5V时，负载被断开，直到电压达到12.4V以后才能再接通。有些控制器的这些接通/断开电压在一定范围内是可调的，这一性能非常有用，可监控电池的使用。在使用时控制器电压必须与系统的标称电压相一致，且必须能控制光伏阵列产生的最大电流。

控制器的其他特性参数有效率、温度补偿、反向电流保护、显示表或状态灯、可调设置点(高压断路、高压接通、低压断路、低压接通)、低压报警、最大功率跟踪等。

3. 控制器的类型

在光伏系统中有两种基本的控制器类型。

一类是分路控制器，用以更改或分路电池充电电流。这些控制器带有一个大的散热器

以散发由多余电流产生的热量。大多数的分路控制器是为30A以下电流的系统设计的。

另一类是串联控制器，通过断开光伏阵列来断开充电电流。分路控制器和串联控制器也可分许多类，但总体来说这两类控制器都可设计成单阶段或多阶段工作方式。单阶段控制器是在电压达到最高水平时才断开阵列；而多阶段控制器在电池接近满充电时允许以不同的电流充电，这是一种有效的充电方法。当电池接近满充电状态时，其内阻增加，用小电流充电，这样能减少能量损失。

8.1.6 太阳电池系统用灯具

灯具可以用传统的照明灯具，目前新出的超高亮白光LED照明光源具有体积小、重量轻、寿命长以及节能环保等优点，特别适用于太阳电池照明。高亮度，由于相同亮度的情况下，大电流LED灯比白炽灯省电约90%，得到了广泛的应用，现已有逐渐替代常规照明灯的趋势。超高亮度LED(UHB)的光效达到或超过100lm·W^{-1}。LED的寿命长达10万小时，而白炽灯的寿命一般不超过2000小时，荧光灯的寿命也不过5000小时左右。与广泛使用的第二代照明荧光灯相比，LED不含汞、无频闪，是一种环保光源。

LED灯作为一种新兴光源以其无可比拟的优势正在得到迅速的推广应用，在城市亮化美化、道路照明、庭院照明、室内照明以及其他各领域的照明和应用中得到了有效的利用。LED还具有光线质量高、基本上无辐射、可靠耐用、维护费用极为低廉等优势，属于典型的绿色照明光源。超高亮度LED的研制成功，大大地降低了太阳能灯具的使用成本，使之达到或接近工频交流电照明系统初装的成本报价，并且具有保护环境、安装简便、操作安全、经济节能等优点。由于LED具有光效率高、发热量低等优势，已经越来越多地应用在照明领域，并呈现出取代传统照明光源的趋势。因为LED灯由低压直流供电，可以方便地与太阳电池结合。在我国西部，非主干道太阳能路灯、太阳能庭院灯渐成规模。随着太阳能灯具的大力发展，绿色照明必将会成为一种趋势。

LED是直流供电灯具，其工作原理是：LED外施电压后在其内部会产生受激电子跃迁光辐射，不同半导体基本材料所产生的光波长是不同的，把不同波长的光合成白光。因为超高亮度LED发光管产生的光线方向性太强，综合视觉效果较差，所以，将多个LED集中于一起，排列组合成一定规则的LED发光源。超高亮白光LED发光源既要保证有一定的照射强度，又要具有较高的光效，一般综合考虑光通量和光效，找一个最佳工作点。

太阳能灯由多个LED灯串联而成，亮度通过PWM方式可调，即通过改变流经LED的电流，从而调节LED灯亮度，电流强度可以从几毫安到1A，最终使LED灯达到预期的亮度。PWM信号可由微控制器产生，也可由其他脉冲信号产生，PWM信号可使通过LED灯的电流从0变到额定电流，即可使LED灯从暗变为正常亮度。PWM占空比越小(高电平时间长)，亮度越高。利用PWM控制LED的亮度，非常方便和灵活，是最常用的调光方法，PWM的频率可从几十到几千赫兹。PWM调光是通过控制MOSFET晶体管实现的。

8.2 并网型发电系统

并网型发电系统可分为逆潮流系统和非逆潮流系统，逆潮流系统就是电力公司购买剩余电力的制度，非逆潮流系统就是系统内电力需求比太阳电池提供的电力大，不需要电力公司购买剩余电力的制度。与公共电网相连接的太阳能光伏发电系统称为并网光伏发电系统。



并网光伏发电系统将太阳电池阵列输出的直流电转化为与电网电压同幅、同频、同相的交流电，并实现与电网连接，向电网输送电能。图 8.5 给出了为一种常用的并网光伏发电系统结构示意图，该系统包括太阳能电池阵列、DC/DC 变换器、DC/AC 逆变器、交流负载、变压器及在 DC/DC 变换器输出端并联的蓄电池组。蓄电池组可以提高系统供电的可靠性。在日照较强时，光伏发电系统首先满足交流负载用电，然后将多余的电能送入电网；当日照不足，太阳电池阵列不能为负载提供足够的电能时，可从电网或蓄电池组索取电能为负载供电。当然，如果考虑到成本，也可以不连接蓄电池，当光照不足时直接向电网索取为负载供电。

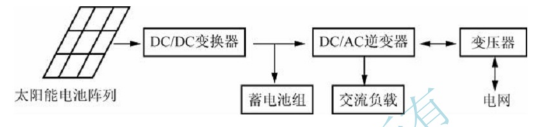


图 8.5　并网光伏发电系统

并网型交流发电系统与独立系统相比省去了储能设备。

8.2.1　并网系统电路的组成及总体设计

以 30 千峰值瓦(30KWp)并网运行的太阳能发电系统说明。

图 8.6 给出了该并网系统的电路设计图，由太阳能电池组件、逆变装置和交直流防雷配电柜组成。光伏组件在光伏效应下将太阳能转换成直流电能，直流电汇流后经防雷配电柜流入并网逆变器，逆变器将其逆变成符合电网电能质量要求的交流电，接入 380V/150Hz 三相交流站用电系统并网发电。在白天由光伏发电给站用电负荷供电，并将多余电量馈入电网；在晚上或阴雨天发电量不足时，由市电给站用电负荷供电。该光伏并网发电系统配置一套以太网通信接口的本地监控装置，并通过接口将系统的工作状态和运行数据提供给无人值班站的综合自动化系统，实现远程集控站监测。

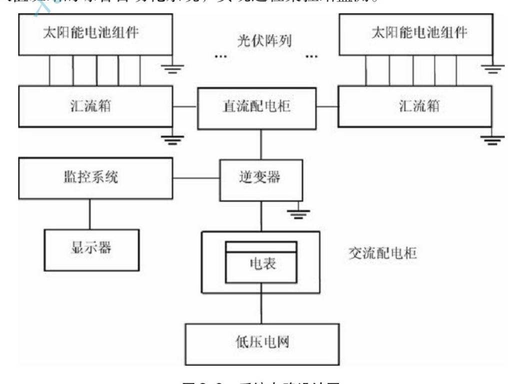


图 8.6　系统电路设计图

8.2.2 光伏组件

系统可以采用大功率单晶硅太阳电池组件，每块组件功率为180Wp，工作电压为35.4V，共配置168块，实际总功率为30.24kWp。整个发电系统采用8块组件串联为一单元。总共21个支路并联，输入4个汇流箱，其中3个汇流箱每个接5路输入，另一个汇流箱接6路输入。汇流后经过电缆沟进入主控室交直流配电柜，通过交直流配电柜直流单元接入并网逆变器，最后由并网逆变器逆变输出，经交直流配电柜交流单元接至380V三相低压电网。

8.2.3 光伏并网逆变器

并网系统对逆变器部分提出了更高的要求。

（1）逆变输出为正弦波，高次谐波和直流分量足够小，不会对电网造成谐波污染。

（2）逆变器在负载和日照变化幅度较大的情况下均能高效运行，即要求逆变器具有最大功率跟踪功能，无论日照和温度如何变化，都能自动调节，实现最大功率输出。

（3）具有先进的防孤岛运行保护功能，即电网失电时该系统自动从电网中切除，防止单独供电对检修维护人员造成危害。

（4）具有自动并网及解列功能，当早晨太阳升起日照达到发电输出功率要求时，自动投入电网发电运行；当日落输出功率不足时，自动从电网中解列。

（5）具有输出电压自动调节功能，并网逆潮流上送时，随并网点电压的变化随时调整电压和上送功率。

（6）具有完备的并网保护功能，当系统侧或逆变器侧发生异常时，迅速切除发电系统，即具备过电压和欠电压保护，过频率和欠频率保护等，满足无人值班远程监测的要求。并网逆变器的主电路结构如图8.7所示，通过三相全桥逆变器，将光伏阵列的直流电压变换为高频的三相交流电压，经滤波器滤波变成正弦波电压，并通过三相变压器隔离升压后并入电网发电。

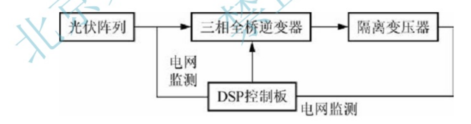


图8.7 并网逆变器的电路结构

光伏并网逆变器可以采用DSP控制芯片，运用电流控制型PWM有源逆变技术，宽直流输入电压范围为220～450V；系统中的并网逆变器不断检测光伏阵列是否有足够的能量并网发电。当达到并网发电条件，即阵列电压大于240V维持1分钟时，逆变电源从待机模式转入并网发电模式，将光伏阵列的直流电变换为交流电并入电网。同时在该模式下逆变电源一直以MPPT方式使光伏阵列输出的能量最大，有效提高了系统对太阳能的利用率。当太阳辐射很弱，即阵列电压小于200V或到夜晚时，光伏阵列没有足够的能量发电，逆变器自动断开与电网连接。

8.3 混合型发电系统

混合型发电系统介于并网型和独立型之间。这种系统通常是控制器和逆变器一体化，



可以使用计算机芯片控制整个系统，达到最佳工作状态。图8.8给出了混合型光伏发电系统的结构示意图，它与以上两个系统的不同之处在于多了一台备用发电机组，当光伏阵列发电不足或蓄电池储量不足时，可以启动备用发电机组，它既可以直接给交流负载供电，又可以经过整流器后给蓄电池充电，所以称为混合型光伏发电系统。

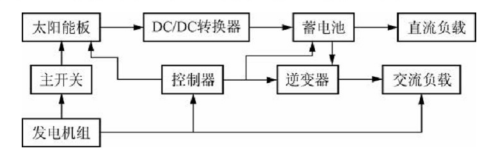


图8.8 混合型发电系统结构示意图

混合型光伏发电系统主要用于远离电网并要保证供电连续性的用电场合，如野战医院、科学考察站等。一旦光照不足或遇到阴雨天气，太阳电池无法工作，且蓄电池存储的电量无法满足需要，发电机组就会代替太阳电池给系统供应电能。

8.4 逆 变 器

太阳电池光伏发电是直流系统，即太阳电池发电能给蓄电池充电，而蓄电池直接给负载供电；当负载为交流电时，就需要将直流电变为交流电，这时就需要使用逆变器。逆变器的功能是将直流电转换为交流电，为整流的逆向过程，因此称为逆变。根据逆变器线路逆变原理的不同，有自激振荡型逆变器、阶梯波叠加逆变器和脉宽调制逆变器等。根据逆变器主回路拓扑结构的不同，可分为半桥结构、全桥结构、推挽结构等。逆变器应具有输出短路保护、输出过电流保护、输出过电压保护、输出欠电压保护、输出缺相保护、输出接反保护、功率电路过热保护和自动稳压功能等。

由于光伏电池的电压通常低于可以使用的交流电压，因此在光伏逆变器系统中需要一个可以实现直流升压的变换器，经过直流升压后的电压需要通过逆变器将直流电能变换为交流电能。光伏逆变系统的核心就是直流升压电路和逆变开关电路。直流升压电路和逆变开关电路都是通过电力电子开关器件的开与关来完成相应的直流升压和逆变的功能。电力电子开关器件的通断需要一定的驱动脉冲，这些脉冲可以通过改变一个电压信号来调节，产生和调节脉冲的电路通常称为控制电路。逆变换与正交换正好相反，它使用具有开关特性的全控功率器件，通过一定的控制逻辑，由主控制电路周期性地对功率器件发出开关控制信号，再经变压器耦合升(降)压、整形、滤波就得到需要的交流电，一般中小功率的逆变器采用功率场效应管、绝缘栅晶体管，大功率的逆变器都采用可关断晶闸管器件。

逆变器的工作原理类似开关电源，通过一个振荡芯片，或者特定的电路，控制振荡信号的输出，信号通过放大，推动场效应管不断开关，这样直流电输入之后，经过这个开关动作，就形成一定的交流特性，经过修正，就可以得到类似电网上的那种正弦波交流电。逆变器是一种功率调查装置，对于使用交流负载的独立光伏系统来说，逆变器是必要的。逆变器选择的一个重要因素就是所设定的直流电压的大小。逆变器的输出可分为直流输出和交流输出两类。直流输出称为变换器，是直流电压到直流电压的转换，这样可以提供不

同直流负载所需的电压。对交流输出，需要考虑的除了输出功率和电压外，还应考虑其波形和频率。在输入端须注意逆变器所要求的直流电压和所能承受的浪涌电压。

逆变器的控制可以使用逻辑电路或专用的控制芯片，也可以使用通用单片机或 DSP 芯片，或控制功率开关管的门极驱动电路。逆变器输出可以带有一定的稳压能力，以桥式逆变器为例，如果设计逆变器输出的交流母线额定电压峰值比其直流母线额定电压低 10% ~ 20%，目的是储备一定的稳压能力，则逆变器经 PWM 调制输出其幅值可以有向高调节 10% ~20% 的裕量；向低调节则不受限制，只需降低 PWM 的开通占空比即可。因此逆变器输入直流电压的波动范围为 15% ~20%，向上只要器件耐压允许则不受限制，只需调小输出脉宽即可（相当于斩波），当蓄电池或光伏电池输出电压较低时，逆变器内部需配置升压电路，升压可以使用开关电源方式，也可以使用直流充电泵原理。逆变器使用输出变压器形式升压，即逆变器电压与蓄电池或光伏电池阵列电压相匹配，逆变器输出较低的交流电压，再经工频变压器升压送入输电线路。需要说明的是，不论是变压器还是电子电路升压，都要损失一部分能量。最佳的逆变器工作模式是直流输入电压与输电线路所需要的电压相匹配，直流电力只经过一层逆变环节，以降低变换环的损耗，一般来说逆变器的效率在 90% 以上。逆变环节损耗的能量转换为功率管、变压器的热能，该热量对逆变器的运行是不利的，威胁装置的安全，要使用散热器、风扇等将此热量排出装置以外。逆变损耗通常包括两部分：导通损耗和开关损耗，MOSFET 管开关频率较高，导通阻抗较大，由其构成的逆变器多工作在几十到上百千赫兹的频率下；而 IGBT 的导通压降则相对较小，开关损耗较大，开关频率在几千到几十千赫兹之间，一般选择十千赫兹以下。开关并非理想开关，其开通过程中，电流有一个上升过程，管子端电压有一个下降过程，电压与电流交叉过程的损耗就是开通损耗，关断损耗为电压电流在相反方向变化的交叉损耗。降低逆变器损耗主要是要降低开关损耗，新型的谐振型开关逆变器，在电压或电流过零点处实施开通或关断，从而可以降低开关损耗。

作为在太阳能光伏发电系统应用中的逆变器，有很多特殊的设计与使用上的要求：①对输出功率和瞬时峰值功率的要求；②对逆变器输出效率的要求；③对逆变器输出波形的要求；④对逆变器输入直流电压的要求。

逆变器的选择会影响到光伏系统的性能、可靠性和成本。下面介绍一下逆变器的特性参数：输出波形、功率转换效率、标称功率、输入电压、电压调整、电压保护、频率，调制性功率因子、无功电流、大小及重量、音频和 RF 噪声、表头和开关，有些逆变器还具有电池充电遥控操作、负载转换开关、并联运行的功能。独立逆变器一般有直流 12V、24V、48V 或 120V 电压输入，产生 120V 或 240V、频率为 50Hz 或 60Hz 的交流电。

逆变器通常根据其输出波形来分类：①方波；②类正弦波；③正弦波。方波逆变器相对较便宜，效率可达 90% 以上，高谐波，小的输出电压调整，它们适用于阻抗型负载和白炽灯。类正弦波逆变器在输出端可用脉宽提高电压调整，效率可达 90%，它们可用来带动灯、电子设备和大多数电机等各种负载。然而它们在带动电机时因谐波能量损失而比正弦波逆变器的带动效率低。正弦波逆变器产生的交流波形与大多数电子设备产生的波形一样好。它们在功率范围内可以驱动任何交流负载。通常，逆变器的规格可在计算值的基础上增加 25%，这既可以增加该部件工作的可靠性，也可以满足负载的适量增加。对于小负载需求，所有逆变器的效率都是比较低的；当负载需求超过标称负载的 50% 以上时，逆变器的效率即可达标称效率（大约 90% 左右）。



下面对一些参数做一些解释说明。①功率转换效率：其值等于逆变器输出功率除以输入功率，逆变器的效率会因负载的不同而有很大变化。②输入电压：由交(直)流负载所需的功率和电压决定。一般负载越大，所需的逆变器输入电压就越高。③抗浪涌能力：大多数逆变器可超过它的额定功率的时间有限(几秒钟)，有些变压器和交流电机需要比正常工作高几倍的启动电流(一般也仅持续几秒钟)，对这些特殊负载的浪涌要求应测量出来。④静态电流：这是在逆变器不带负载(无功耗)时，其本身所用的电流，这个参数对于长期带小负载的情况下是很重要的，当负载不大时，逆变器的效率是极低的。⑤电压调整：这意味着输出电压的多样性。较多的系统在一个大的负载范围内，输出均方根电压接近常数。⑥电压保护：逆变器在直流电压过高时就会损坏。而逆变器的前级——蓄电池在过充电时，逆变器的直流输入电压就会超过标称值，例如，一个12V的蓄电池在过充电以后可能会达到16V的电压或者更高，这时就有可能破坏后级所连的逆变器。所以用控制器来控制蓄电池的充电状态是十分必要的。在无控制器时逆变器须有检查测试保护电路，当电池电压高于设定值时，保护电路会将逆变器断开。⑦频率：我国的交流负载是在50Hz的频率下进行工作的。而高质量的设备需要精确的频率调整，因为频率偏差会引起表和电子计时器性能的下降。⑧调制性：在有些系统中用多个逆变器非常有利，这些逆变器可并联起来带动不同的负载。有时为了防止出现故障，用手动负载开关使一个逆变器可满足电路的特定负载要求，增加此开关提高了系统的可靠性。⑨功率因子：逆变器产生的电流与电压间的相位差的余弦值即为功率因子，对于阻抗型负载，功率因子为1，但对感抗型负载(用户系统中常用负载)功率因子会下降，有时可能低于0.5。功率因子由负载确定而不是由逆变器确定。

需要注意的是，逆变器的正负极不能接反，否则会烧毁有关电器；最大输入电压不能超过额定输入电压的上限；因为逆变器有一定的空载电流，所以不使用时应切断输入电源；适用的环境温度一般是 -10～40℃，因此，不能将水洒到逆变器上面，尽量避开阳光直射，不要将其他物品放置于逆变器上面，或覆盖住工作的逆变器；不要在易燃材料附近使用，也不要在易燃气体聚集的地方使用。

8.5 最大功率点跟踪系统

太阳能光伏阵列的 $I-V$ 特征曲线在很大程度上受日照强度等条件的影响，系统工作点也会因此摇摆不定，这必然导致系统效率的降低。为此，太阳能光伏阵列必须实现最大功率点跟踪控制，以便阵列在任何辐照度和环境温度下获得最大功率输出。为了提高太阳电池系统的使用效率，通常希望太阳电池阵列在同样日照和同样温度条件下输出尽可能多的电能，为此提出了太阳电池阵列的 MPPT（Manimum Power Point Tracking）问题。MPPT的实现实质上是一个自寻优过程，采用基于模糊逻辑的 MPPT 控制算法，可取得良好的动态响应速度和精度。MPPT 的实现有定电压跟踪法、功率回授法、扰动观测法、电导增量法、最优梯度法和遗传算法等。

1. 定电压跟踪

在太阳辐照度较强时，$I-V$ 曲线族的最大功率点几乎分布在一条垂直线的两侧，因此可以认为最大输出功率点对应某个恒定的电压，实际上就是把 MPPT 控制简化为稳压控制。但是这种跟踪方式忽略了温度对光伏阵列的影响，因此在定电压跟踪的基础上提出的

手工调节和微处理器查询数据两种方式弥补了这一不足。定电压跟踪具有控制简单、易实现、可靠性高、稳定性好等优点，也具有控制精度差、需要人为调节、智能化差等不足。

2. 功率回授法

功率回授法的基本原理就是通过采集太阳能光伏阵列的瞬时直流电压值和直流电流值，计算出输出功率 P，然后由当前计算出的输出功率 P 和前一次计算所得的输出功率 P 相比较，最后通过比较的结果来调整太阳能光伏阵列的输出电压值。从太阳能光伏 $P-V$ 关系曲线可以看出，同一输出功率 P 值下太阳能光伏阵列输出电压不唯一，这种方法可以设计成单值控制模式，即仅以 $P-V$ 关系曲线顶点一侧为控制范围。基于以上原因，本方法的可靠性和稳定性均不佳，但是系统简单、易实现。

3. 扰动观测法

扰动观测法是一种经过主动调整光伏系统的工作点来寻找最大功率增长的方向，最终到达最大功率点的方法。扰动观测法的基本原理：先扰动输出电压值($V\text{pv}+\Delta V$)，再测量太阳能光伏阵列输出功率变化，与扰动之前的输出功率值相比，若增加则表示扰动方向正确，可继续按 $+\Delta V$ 方向扰动；若减少则表示扰动方向错误，可按 $-\Delta V$ 方向扰动。扰动观测法具有结构简单、被测参数少以及跟踪原理明了、易于实现的优点。由于太阳能光伏阵列始终存在 $\pm\Delta V$ 的误差，因此系统只能在最大功率点附近振荡运行，而且跟踪过程可能出现失序的情况，进而导致跟踪失败，因此这种方法不适用在环境快速变化的情况下运行。系统的跟踪精度和速度受电压初始值和跟踪步长的影响较大。经过大量的实验得出，最大功率点对应的输出电压近似为太阳能光伏阵列开路电压的76%，因此，系统的初始值根据阵列的开路电压选择可以使系统的工作点快速接近最大功率点。

4. 电导增量法

电导增量法是通过比较太阳能光伏阵列的瞬时导抗与导抗的变化量，根据比较结果进行相应的调整来完成最大功率点跟踪的功能。通过太阳能光伏的 $P-V$ 曲线可得最大功率值 P_{max} 处的斜率为零，因此有

$$\begin{cases} P = V \cdot I \\ \dfrac{dP}{dV} = I + V \cdot \dfrac{dI}{dV} = 0 \\ \dfrac{dI}{dV} = -\dfrac{I}{V} \end{cases}$$

上式即为要达到最大功率点的条件，即当输出电导的变化量等于输出电导的负值时，太阳能光伏阵列工作于最大功率点。电导增量法是多种最大功率跟踪方法中跟踪准确性最高的一种，可以使系统在快速变化的环境下具有良好的跟踪性能。在辐照度和温度变化时，太阳能光伏阵列的输出电压能平稳地追随环境变化、输出电压摆动小。不过电导增量法的算法实现比较复杂，对微处理器的要求相对较高。

以上是目前广泛使用的4种最大功率点跟踪方法，其中电导增量法以优良的跟踪性能最受青睐。除此之外，还有间歇扫描法、滞环比较法、基于最优梯度法、模糊控制法以及遗传算法等方法。

8.6　太阳能庭院灯的设计安装

太阳能庭院灯是独立太阳光伏系统的一个应用，基本结构由太阳电池组件、组件支架、光源、电控箱(内装控制器、蓄电池)、灯杆(含灯具)等几部分组成。

8.6.1　系统设计所需的数据

(1) 太阳能路灯使用地的经度与纬度。通过地理位置可以了解并掌握设备使用地的气象资源，如月(年)平均太阳能辐照情况、平均气温、风力资源等，根据这些条件可以确定当地的太阳能标准峰值时数(h)和太阳电池组件的倾斜角与方位角。

(2) 庭院灯所选用光源的功率(W)。光源功率的大小直接影响整个系统的参数。

(3) 太阳能庭院灯每天晚上工作的时间(H)。这是决定太阳能庭院灯系统中组件大小的核心参数，通过确定工作时间，可以初步计算负载每天的功耗和与之相应的太阳电池组件的充电电流。

(4) 太阳能庭院灯需要保持的连续阴雨天数(d)。这个参数决定了蓄电池容量的大小及阴雨天过后恢复电池容量所需要的太阳电池组件功率。

(5) 确定两个连续阴雨天之间的间隔天数 D。这是决定系统在一个连续阴雨天过后充满蓄电池所需要的电池组件功率。

8.6.2　系统设计参数的确定

以某高校药物园的太阳能灯安装为例。设需要光源功率为 20W，工作电压为 12V 直流电，要求灯每天工作 10 小时，保证连续 7 个阴雨天能正常工作，两个连续的阴雨天间隔时长 20 天。根据资料，当地标准峰值时数约 4 小时。

1. 负载日耗电量

$$Q = Wh/U = 20 \times 10 \div 12 = 16.7\,\text{Ah}$$

式中 U 为系统蓄电池标称电压。

2. 蓄电池容量的确定

满足连续 7 个阴雨天正常工作的电池容量 C 为

$$C = Q \times (d+1) \div 0.75 \times 1.1 = 16.7 \times 8 \div 0.75 \times 1.1 = 196\,\text{Ah}(\text{取 } 200\,\text{Ah})$$

式中 0.75 为蓄电池放电深度；1.1 为蓄电池安全系数。

3. 满足负载日用电的太阳电池组件的充电电流为

$$I_1 = Q \times 1.05/10\text{h}/0.85/0.9 = 2.3(\text{A})$$

式中 1.05 为太阳能充电综合损失系数；0.85 为蓄电池充电效率；0.9 为控制器效率。

4. 连续阴雨天过后需要恢复蓄电池容量的太阳电池组件充电电流为

$$I_2 = C \times 0.75/h/D = 200 \times 0.75/4/20 = 1.9(\text{A})$$

式中 0.75 为蓄电池放电深度；4 为当地标准峰值时数。

5. 太阳电池组件的功率

$$(I_1+I_2)\times 18=(2.3+1.9)\times 18=76\text{Wp}$$

式中 18 为太阳电池组件工作电压。

可以选取两块峰值功率为 40Wp 的太阳电池组件。太阳电池组件的电压会随着温度的升高而降低，由于高温的影响，电池组件的电压损失约 2V，而充电过程中，控制器上的二极管压降为 0.7V，所以选择工作电压为 18V 的组件。由于太阳能灯的特殊性，太阳电池板一般安装在灯杆上，对于路灯杆而言，一般都重心较高，而且大部分太阳电池板都是悬挂式，为增强整套设备的抗风力，一般选择多块太阳电池板组成所需要的组件。

8.6.3 系统定期检查

应该定期对独立光伏系统进行检查。大部分的检查用电压表、电流表和某些常识就能进行。定期检查可使系统在故障发生前隐患就能得以排除，应该做以下检查。①检查系统中所有连接的紧密度、牢固性。电池的连接应清洁，用抗腐蚀剂密封。②检查电解液水平，如果需要就加入纯净(蒸馏)水，但不要加得太满。应每年检测一次每个电池的标称比重。标称比重是电池充电状态的反映，但如果电解液分层了，测量就有会误差。应检查电池中不同层的标称重量确定电解液是否分层。如果电解液分层了，就要对电池充分充电以混合电解液。如果电解液的标称比重比别的电池差 0.05，就意味着这个电池需要进一步检测，看是否需要更换。③在有负载的情况下，检查每一个电池电压，把这些电压与所有电池电压的平均值相对比。如果一个电池与其他电池差 0.05V，可能就会有问题了，检测该电池的性能看是否需要替换。④检查系统走线。如果有导线露出来，就查找破裂处，检查绝缘性，检查所有接线盒的接入和接出点，检查绝缘处有否破裂。如果需要就更换导线，而不能依靠用绝缘胶带起长期绝缘的作用。⑤检查所有导线盒是否关闭(封闭)，看看有无水的破坏和腐蚀。如果电子元件是安装在接线盒中，检查盒中通风状况，更换或清理空气过滤器。如果已经知道出了问题，通过测试和分析结果就可确定其位置的一些基本的测试，用电压表、电流表、钳子、螺丝刀和可调扳手来完成。在检修时建议戴上手套、防护镜，穿上胶鞋。

8.7 LED 太阳能草坪灯的设计安装

8.7.1 LED 太阳能草坪灯简介

LED 太阳能草坪灯是一种集节能环保、照明与美化环境为一体的新型的绿色能源景观照明灯具，广泛适用于公园草坪、花园别墅、广场绿地、旅游景点、度假村、高尔夫球场、企业工厂绿地亮化美化、住宅小区绿地照明、各种绿化带等的景观点缀、景观照明。太阳能系列草坪灯主要用来亮化、点缀、照明，草坪灯功率小，主要以装饰为目的，对可移动性要求高，电路铺设困难，适用于防水要求高的场地。

LED 太阳能草坪灯是一个小型的太阳能供电系统，它的结构非常简单，主要由太阳电池板、充放电控制器、蓄电池、照明电路和灯杆等部分组成。

8.7.2 太阳能草坪灯的控制原理

太阳能草坪灯(如图 8.9 所示)的控制器主要用于蓄电池充放电的控制。图 8.10 给出



了最基本的充放电控制器的原理图。在图 8.10 中，由光伏电池板、蓄电池、太阳能控制器和负载组成了一个基本的光伏应用系统。这里的开关 K_1 和 K_3 为充电开关，K_2 为放电开关，它们均属于太阳能控制中心的一部分。图中开关的开合由控制电路根据系统的充放电状态来决定。当蓄电池充满电时断开充电开关，需要充电时闭合充电开关；当蓄电池放电时闭合 K_2，否则断开。而这些控制电路可以采用由三极管、电阻、电容、电感构成的电压比较升压充放电电路，也可以采用光控电路，或者采用集成运算放大器构成的电压滞回比较器，还可以采用单片机。鉴于对廉价的考虑，一般采用前者。



图 8.9 常见的 LED 太阳能草坪灯

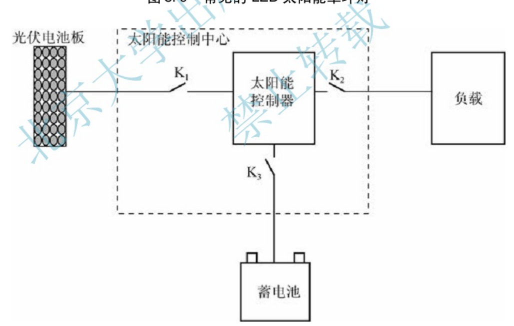


图 8.10 充放电控制器基本原理

充放电控制器具有以下几种充放电保护模式。

（1）直充保护点电压。直充也叫急充，属于快速充电，一般都是在蓄电池电压较低的时候用大电流和相对高电压对蓄电池充电，但是，有个控制点，也叫保护点，当充电时蓄电池端电压高于这些保护值时，应停止直充。直充保护点电压一般也是过充保护点电压，充电时蓄电池端电压不能高于这个保护点，否则会造成过充电，对蓄电池是有损害的。

（2）均充控制点电压。直充结束后，蓄电池一般会被充放电控制器静置一段时间，让

其电压自然下降，当下降到恢复电压值时，会进入均充状态。为什么要设计均充？当直充完毕之后，可能会有个别电池落后(端电压相对偏低)，为了使所有的电池端电压具有均匀一致性，就要以高电压配以适中的电流再充电一小会儿，可见所谓均充，也就是均衡充电。均充时间不宜过长，一般为几分钟到十几分钟，时间设定太长反而有害。对配备一两块蓄电池的小型系统而言，均充意义不大。

(3) 浮充控制点电压。一般均充完毕后，蓄电池也被静置一段时间，使其端电压自然下降，当下降至维护电压点时，就进入浮充状态，目前均采用 PWM 方式，类似于涓流充电(即小电流充电)，电池电压一低就充上一点，一股一股地来，以免电池温度持续升高，这对蓄电池来说是很有好处的，因为电池内部温度对充放电的影响很大。其实 PWM 方式主要是为了稳定蓄电池端电压而设计的，通过调节脉冲宽度来减小蓄电池充电电流。这是非常科学的充电管理制度。具体来说，就是在充电后期、蓄电池的剩余电容量 > 80% 时，必须减小充电电流，以防止因过充电而过多释气(氧气、氢气和酸气)。

(4) 过放保护终止电压。蓄电池放电不能低于这个值，这是国标的规定。蓄电池厂家虽然也有自己的保护参数(企标或行标)，但最终还是要向国标靠拢的。

8.7.3 太阳能草坪灯充放电控制器的设计

充电控制器作为光伏电池和蓄电池的接口电路，一般都希望让其工作在最大功率点，以实现更高的效率，但是在实现最大功率点跟踪的同时，还需要进行蓄电池充电控制。目前常用的主电路拓扑主要有降压型电路(Buck)变换器、升压型电路(Boost)变换器、丘克电路(Cuk)变换器等。一般光伏电池的输出电压波动较大，而 Buck 变换器或 Boost 变换器只能进行降压或升压变换，受此影响，光伏电池不能在大范围内完全工作于最大功率点，从而造成系统效率下降。同时，Buck 变换器输入电流纹波较大，如果输入端不加一个储能电容就会使系统工作在断续状态下，从而导致光伏电池输出电流时断时续，不能处于最佳工作状态；而 Boost 变换器输出电流纹波较大，用此电流对蓄电池进行充电，不利于延长蓄电池的使用寿命；Cuk 变换器同时具有升压和降压功能，将 Cuk 变换器应用于光伏系统充电控制器中，可以在较大范围内实现最大功率点跟踪，有利于系统效率的提高。因此，常选用 Cuk 变换器作为充电控制器的主电路，其系统拓扑如图 8.11 所示。

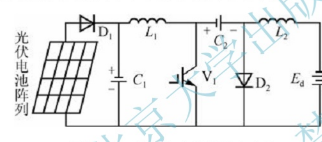


图 8.11 Cuk 充电控制器主电路

Cuk 变换器在负载电流连续的情况下，其电路的稳态过程如下。

1. 开关管 Vr 导通期间

此期间开关管 Vr 导通，电容 C_2上的电压使二极管 D_2反偏而截止，这时输入电流 i_{L2}使 L_1储能；C_2的放电电流 i_{12}使 L_2储能，并供电给负载，如图 8.12(a)所示。

2. 开关管 Vr 截止期间

此期间开关管 Vr 截止，二极管 D_2正偏而导通，电源和 L_1的释能电流 i_{L1}向 C_2充电，同时



L_2的释能电流i_{L2}维持负载，如图8.12(b)所示。因此，Vr截止期间C_2充电，Vr导通期间C_2向负载放电，C_2起能量传递的作用。

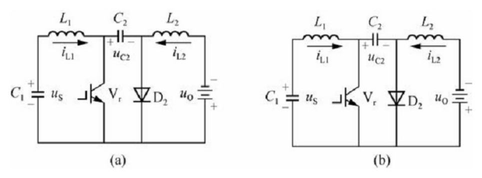


图8.12　Cuk变换器连续工作模式的等效电路图

8.7.4　太阳能草坪灯的电路原理

太阳能草坪灯的电路原理(如图8.13所示)比较简单。下面具体介绍一种简单的太阳能草坪灯的电路原理，它的控制器就是采用升压电路来实现的。

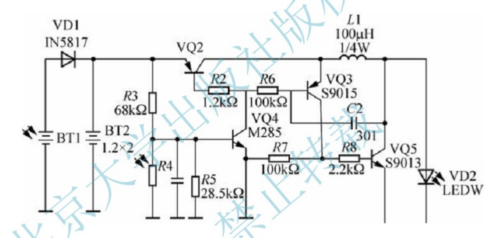


图8.13　一种简单的太阳能草坪灯的电路原理图

元器件选择如下。BT1选用3.8V/80mA太阳电池板，单晶硅为最好，多晶硅次之；BT2选用两节1.2V/600mA的Ni—Cd电池，若需要增大发光度或延长时间，可相应提高太阳能板及电池功率。VQ2、VQ3、VQ5的β在200左右，VQ4需β值大的晶体管。VD1尽量选管压低的，如锗管或肖特基二极管。LED可选用白、蓝、绿色，超高亮度散光或聚光。当选用红、黄、橙等低压降LED时，电路需重新设定。$R3$、$R5$建议选用1%的精度电阻；$R4$用亮阻10～20kΩ，暗阻1MΩ以上的光敏电阻。其他电阻可选用普通碳膜1/4W、1/8W的电阻。$L1$用的1/4W的色环电感，直流阻抗要小。

该电路的工作原理：白天有太阳光时，由BT1把光能转换为电能，由VD1对BT2充电，由于有光照，光敏电阻呈低阻，VQ4的b极为低电平而截止。当晚上无光照时光敏电阻呈高阻，VQ4导通，VQ2的b极为低电平也导通，由VQ3、VQ5、$C2$、$R6$、$L1$组成的DC升压电路工作，LED得电发光。

DC升压电路的核心就是一个互补管振荡电路，其工作过程为：VQ2导通时电源通过$L1$、$R6$、VQ4向$C2$充电，由于C2两端电压不能突变，VQ3的b极为高电平，VQ3不导通，随着C2的充电其压降越来越高，VQ3的b极电位越来越低，当低至VQ3导通电压时VQ3导通，VQ5相继导通，$C2$通过VQ5的ce结、电源、VQ3的eb结(由于VQ2导通，假设其ec

结短路，VQ3 的 e 极直接接电源正极）放电。

当放完电后 VQ3 截止，VQ5 截止，电源再次向 *C*2 充电，之后 VQ3 导通，VQ5 导通，*C*2 放电，如此反复，电路形成振荡，在振荡过程中，VQ5 导通时电源经 *L*1 和 VQ5 的 ce 结到地，电流经 *L*1 储能，VQ5 截止时 *L*1 产生感应电动势，和电源叠加后驱动 LED，LED 发光。可以提高电池电压直接驱动 LED，以提高效率，但电池电压提高，相应的太阳电池价格也大幅提高，只要电路元件设置合适，其效率还是可以接受的。当白天充电不够时（如遇上阴雨天等），BT2 可能发生过放电，这样会损坏电池，为此特加 *R*5 构成过放保护，当电池电压降至 2V 时，由于 *R*5 的分压使 VQ4 基极电位不足以使 VQ4 导通，从而保护电池。增加 R5 会影响 VQ4 的导通深度。

8.7.5　太阳能草坪灯系统组合中的几个问题

（1）光敏传感器。太阳能草坪灯需要光控开关，设计者往往会用光敏电阻来自动开关灯，实际上太阳电池本身就是一个极好的光敏传感器，用它作为光敏开关，特性比光敏电阻好。对于仅仅使用一只 1.2V 的 Ni－Cd 电池的太阳能草坪灯来说，太阳电池组件由 4 片太阳电池串联组成，电压低，弱光下电压更低，以至天没有黑电压已经低于 0.7V，造成光控开关失灵。在这种情况下，只要加一只晶体管直接耦合放大，即可解决问题。

（2）按蓄电池电压高低控制负载大小。太阳能草坪灯往往对连续阴雨天可维持时间要求很高，这就会增加系统成本。在连续阴雨天蓄电池电压降低时减少 LED 的接入个数，或者减少太阳能草坪灯每天的发光时间，这样就能减少系统成本。

（3）太阳电池的封装形式。目前太阳电池的封装形式主要有两种：层压和滴胶。层压工艺可以保证太阳电池工作寿命为 25 年以上，滴胶虽然当时美观，但是太阳电池工作寿命仅仅为 1～2 年。因此，1W 以下的小功率太阳能草坪灯，在没有过高寿命要求的情况下，可以使用滴胶封装形式，对于使用年限有规定的太阳能草坪灯，建议使用层压的封装形式。

（4）闪烁变光。渐亮渐暗是节能的好办法，它一方面可以增加太阳能草坪照射效果，另一方面可以通过改变闪烁占空比来控制蓄电池的平均输出电流，延长系统的工作时间，或者在同等条件下，可减小太阳电池的功率，成本将大幅度下降。

（5）三色基色高效节能灯的开关速度。这个问题非常重要，它甚至决定着太阳能草坪灯的使用寿命，三色基色高效节能灯启动时有高达 10～20 倍的启动电流，系统在承受这样大的电流的情况下可能电压有大幅度下降，太阳能草坪灯无法启动或者反复启动，直至损坏。

（6）升压电路效率的提高及对 LED 灯的影响。小功率太阳能草坪灯一般都有升压电路，如果采用振荡电路，电感升压。电感采用标准色码电感器，标准色码电感器中使用开放磁路，磁通损失大，所以电路效率低。如果采用闭合磁路制造电感升压，如磁环，升压电路的效率将有很大提高。LED 的特性接近稳压二极管，工作电压变化 0.1V，工作电流可能变化 20mA 左右。为了安全，普通情况下使用串联限流电阻，极大的能量损失显然不适合太阳能草坪灯，并且 LED 亮度随工作电压变化，而且一定要自动限流，否则将损坏 LED。一般 LED 的峰值电流为 50～100mA，升压电路峰值电压过高时很可能超过这个极限，损坏 LED。

8.8　光伏建筑一体化

光伏建筑一体化，即常说的 BIPV（Building Integrated Photovoltaics），也叫太阳能光伏



建筑一体化、光电建筑一体化，意思是把光伏发电系统安装在现有的建筑物上，或者把光伏发电系统与新的建筑物同时设计、施工、安装，既能满足光伏发电的功能，又与建筑物友好结合，甚至提升建筑物的美感，如屋顶、公共交通的车站棚等。光伏建筑一体化有下面几种形式。①一体化设计。设计的内容应包括建筑和光伏系统，也应包括其他需要的器件和结构，并把建筑物的墙体和房顶分解为结构模块一体化。②一体化制造。建立专用的生产线，并用该生产线，对设计好的建筑结构模块，进行大规模、高效率、低成本的制造。③一体化安装。用电动吊装设备，把生产出的结构模块，集中安装成房屋。其中，屋顶太阳能光电建筑应用较为广泛，其主要特点是：可以调节太阳电池板与太阳光之间的朝向，我国地处北半球，太阳电池板要朝南，因此光伏幕墙有一定的局限性。

8.8.1　光伏建筑一体化的优势

1. 能够满足建筑美学和采光要求

BIPV 首先是一个建筑，可通过相关设计将接线盒、旁路二极管、连接线等隐藏在幕墙结构中。这样既可防阳光直射和雨水侵蚀，又不会影响建筑物的外观效果，达到与建筑物的完美结合。BIPV 采用光面超白钢化玻璃制作的双面玻璃组件，能够通过调整电池片的排布或采用穿孔硅电池片来达到特定的透光率，即使是在大楼的观光处也能满足光线通透的要求。光伏组件透光率越大，电池片的排布就越稀，其发电功率也会越小。

2. 建筑的安全性能高

BIPV 组件不仅需要满足光伏组件的性能要求，同时要满足建筑物的安全性能要求，因此需要有比普通组件更高的力学性能和采用不同的结构方式。在不同的地点，不同的楼层高度，不同的安装方式，对它的玻璃力学性能要求就可能是完全不同的。BIPV 建筑中使用的双玻璃光伏组件是由两片钢化玻璃，中间用 PVB 胶片复合太阳电池片组成复合层，电池片之间由导线串、并联汇集引线端的整体构件。组件中间的 PVB 胶片有良好的黏结性、韧性和弹性，具有吸收冲击的作用，可防止冲击物穿透，即使玻璃破损，碎片也会牢牢粘附在 PVB 胶片上，不会脱落而四散伤人，从而可能使产生的伤害减少到最低程度，提高建筑物的安全性能。

3. 建筑节约能源

有效利用建筑外围表面(屋顶和墙面)，省去支撑结构，节省土地资源，可原地发电、原地使用，节约送电网投资和减少损耗；避免墙面温度和屋顶温度过高，改善室内环境，降低空调负荷。BIPV 建筑是光伏组件与玻璃幕墙的紧密结合。构件式幕墙施工手段灵活，主体结构适应能力强，工艺成熟，单元式幕墙在工厂内加工制作，易实现工业化生产，降低人工费用，控制单元质量，从而缩短施工周期。双层通风幕墙系统具有通风换气、隔热隔声、节能环保等优点，并能够改善 BIPV 组件的散热情况，降低电池温度，减少组件的效率损失，降低热量向室内的传递。BIPV 建筑简单来说，就是用 BIPV 光伏组件取代普通钢化玻璃，既是建筑材料又是供电系统。

4. 光伏组件寿命长

普通光伏组件封装用的胶一般为 EVA。由于 EVA 的抗老化性能不强、使用寿命达不

到 50 年，不能与建筑同寿命，而且 EVA 发黄将会影响建筑的美观和系统的发电量。而 PVB 膜具有透明、耐热、耐寒、耐湿、机械强度高等特性，并已经成熟应用于建筑用夹层玻璃的制作。国内玻璃幕墙规范也明确提出“应用 PVB”的规定。BIPV 光伏组件采用 PVB 代替 EVA 制作，能达到更长的使用寿命。此外，在 BIPV 系统中，选用光伏专用电线(双层交联聚乙烯浸锡铜线)，选用偏大的电线直径，以及选用性能优异的连接器等设备，都能延长 BIPV 光伏系统的使用寿命。

8.8.2 光伏建筑一体化的几种形式

从光伏方阵与建筑墙面、屋顶的结合来看，主要有屋顶光伏电站和墙面光伏电站。而从光伏组件与建筑的集成来讲，主要有光电幕墙、光电采光顶、光电遮阳板等形式。目前光伏建筑一体化的几种主要形式见表 8-1。

表 8-1 光伏建筑一体化的几种主要形式

序号	BIPV 形式	光伏组件	建筑要求	类型
1	光电采光顶(天窗)	光伏玻璃组件	建筑效果、结构强度、采光、遮风挡雨	集成
2	光电屋顶	光伏屋面瓦	建筑效果、结构强度、遮风挡雨	集成
3	光电幕墙(透明幕墙)	光伏玻璃组件(透明)	建筑效果、结构强度、采光、遮风挡雨	集成
4	光电幕墙(非透明幕墙)	光伏玻璃组件(非透明)	建筑效果、结构强度、遮风挡雨	集成
5	光电遮阳板(有采光要求)	光伏玻璃组件(透明)	建筑效果、结构强度、采光	集成
6	光电遮阳板(无采光要求)	光伏玻璃组件(非透明)	建筑效果、结构强度	集成
7	屋顶光伏方阵	普通光伏组件	建筑效果	结合
8	墙面光伏方阵	普通光伏组件	建筑效果	结合

8.8.3 建筑一体化对电池组件的要求

在建筑光伏一体化设计中，对于建筑不同部位选用不同光伏电池的原则如下。①多晶薄膜、非晶硅薄膜电池在建筑一体化设计中比较有优势。与晶体硅电池相比，多晶薄膜、非晶硅薄膜电池对散射光、折射光、直射光等各种光源都有良好的吸收效应，稳定电流输出，长时间光电转换。宜采用与建筑屋面、墙面、玻璃幕墙相结合的多晶薄膜、非晶硅薄膜电池。②根据建筑要求确定合适的玻璃性能(如采光)及结构(如夹层、中空、异型)。③根据抗风等要求确定玻璃的强度要求(钢化、厚度)。④应根据电池的特性选用面板玻璃，考虑透光性能、厚度、强度、平整度等。在夹胶生产工艺方面，应选用专用的胶片，并在组件边缘采用专用密封胶密封。在弯曲成形方面，应注意电池的弯曲能力。在电池焊接、连接、合片、引出线等工艺设计中要重点关注成品率。⑤组件的安装与使用问题。光伏幕墙组件在设计中应把安装方式作为重点之一。这其中包括组件固定方式，光伏幕墙的水密性，安装、使用中的损坏问题，光伏组件背后的散热问题等。⑥在设计中还应充分考虑光伏幕墙的建筑使用要求和在寿命期的一系列问题，包括与建筑外观的协调，透光性



能，玻璃在夏季的升温问题及热炸裂问题，冬季玻璃构造的保温能力，光伏电池的效率衰减，光伏电池组件的使用寿命，组件的清洗、维护等。

光伏幕墙安装在建筑上，可能会出现被周围建筑遮挡的情况。如果部分太阳电池被遮挡，被遮挡的电池把功率以热的方式耗尽，降低整体发电效率。时间过长易导致故障产生，造成整个光伏电池组件损坏。因此，光伏幕墙应安装在日照最多、阴影最少的地方；并且尽量保证组件上部和下部的空气流通，以保持尽可能低的温度。在建筑密度较高的城市，建筑用光伏幕墙应结合建筑所在地的建筑现状和规划，采用计算或实验的方法对遮挡问题进行预测，尽量避免周边建筑对光伏幕墙的遮挡。若存在太阳光大面积被遮挡的情况，则不适宜安装光伏幕墙。

习　　题

一、填空题

（1）太阳电池的电压要超过蓄电池工作电压的________，才能保证给蓄电池正常供电。蓄电池容量应比负载日耗量高________倍以上为宜。

（2）蓄电池的充电方式主要有________、________、________和________。

（3）在光伏系统中有两种基本的控制器类型：________和________。

二、名词解释

逆变器　光伏建筑一体化

三、问答题

（1）独立太阳能发电系统的主要组成是什么？

（2）蓄电池容量设计计算的基本步骤是什么？

（3）蓄电池安装的注意事项是什么？

（4）蓄电池的正确使用和维护主要需要注意什么？

（5）举例计算在标准状态下太阳电池组件的输出情况。

（6）一个独立光伏系统怎样做到防止反向电流从蓄电池流向阵列？

（7）光伏建筑一体化的主要优势有哪些？

本章参考文献

[1]　王长贵，王斯成．太阳能光伏发电实用技术[M]．北京：化学工业出版社，2005.

[2]　2006年太阳电池研讨会资料．

第9章

太阳电池多晶硅

目前光伏产业的主流产品——晶体硅太阳电池技术成熟、性能稳定,但是目前还不具备与常规能源竞争的市场优势,其主要原因就是制造成本太高。其他类型的电池或因价格,或因稳定性,或因对环境的影响等因素也没有大规模应用。未来怎么办？全世界都在期盼太阳电池成本的大幅度降低,那么究竟什么方法比较有利于大幅度降低太阳电池的成本呢？本章将集中从材料资源价格、电池稳定性、对环境的影响、工艺复杂程度及电池成本分析等多方面,对这一问题进行分析研究,并阐述目前占主导地位的多晶硅材料的情况。

9.1 太阳电池材料的对比

9.1.1 硅材料地位的确定

电池成本主要是由原料成本、生产规模的大小、技术和管理水平决定的。成本问题是制约太阳电池大规模应用的瓶颈，降低生产成本是太阳电池走向大规模应用必须解决的主要问题。目前我国太阳能光伏电池的生产成本呈下降趋势，太阳电池的价格从2000年的40元/瓦逐渐降到2003年的33元/瓦，2004年已经降到27元/瓦[1]。要真正使太阳能大规模产业化，太阳电池的发电成本必须接近常规发电方式的成本，必须降至1美元/峰瓦(Wp)以下(1峰瓦=1瓦/平方米日照强度下所产生的功率)。

从材料方面考虑，理想太阳电池材料的要求为[2]①带隙在1.1～1.7eV之间，接近1.4eV可达到最大光电转换效率；②资源丰富，且无毒、无污染；③易于大规模生产，特别是能适合大面积、薄膜化生产；④高的光伏转换效率；⑤具有长期稳定性。硅在材料的选择方面有独特的优势。

1. 硅材料的资源优势

太阳电池产品需要高纯的原料，目前太阳电池要求硅材料的纯度是99.99998%，即通常所说的6～7N，而对半导体技术要求的纯度还要高几个数量级。高纯硅材料是以优质石英砂为原料一步一步制备获得的。硅是地球上含量很丰富的元素，占第二位(25.8%)，仅次于占第一位(49.5%)的氧元素。硅资源是指水晶、脉石英、石英砾石(砾石型石英)、天然硅砂等，属非金属矿藏，主要化学成分为SiO_2，在自然界蕴藏丰富。我国高氧化含量的石英和硅石藏量丰富，分布很广，全国各地几乎都发现有高品位的含氧化硅矿，二氧化硅的含量大都在99%以上。我国是石英砂矿的出产大国，拥有大量的矿产资源，在世界冶金级硅的产量中我国就占了1/3，这是我国大力发展硅太阳电池的极为有利的资源条件。



2. 硅材料的性能优势

太阳电池对不同波长的光的灵敏度是不同的，这就是光谱特性。光谱响应峰值所对应的入射光波长是不同的，硅材料光电池所对应的波长在 0.8μm 附近，光谱响应波长范围为 0.4 ~1.2μm，相比其他材料来讲，硅材料太阳电池可以在很宽的波长范围内得到应用。晶体硅材料是间接带隙材料，带隙的宽度(1.2eV)与 1.4eV 有较大的差值，从这个角度讲，硅不是最理想的太阳电池材料。但人们对硅材料研究得最多、加工技术最成熟，而且性能稳定、无毒。它是制作半导体器件的主要材料，而半导体器件的发展又决定信息技术的发展，信息技术和光伏产业的发展共同推动着硅材料技术与生产的发展。虽然单晶硅太阳电池成本高，但是由于性能稳定，光电转换效率最高，技术也比较成熟，太阳能级单晶硅和浇铸多晶硅仍是当前全世界太阳电池最重要的材料来源。所以，无论从资源，还是从技术方面看，硅太阳电池具有其他材料无法比拟的优势。

从近几十年光伏工业生产的状况来看，硅系太阳电池中的单晶体硅和多晶硅太阳电池因其丰富的原材料资源和成熟的生产工艺而成为现阶段太阳电池工业生产的主要份额，占90%以上[3]。其实，关于半导体和光伏业的材料选择多年前就有讨论，从近几十年光伏工业和半导体生产的状况来看，选择硅材料是正确的。

9.1.2 体材料与薄膜材料的对比

作为体材料的晶体硅太阳电池所用的硅材料，主要来自半导体硅材料的次品和单晶硅的头尾料，目前，单晶硅电池采用的技术生产工艺所需的硅片是由直拉单晶硅棒切割而成的，制锭和切片的耗费都很大，硅片加工成本占 20%，硅材料成本占太阳电池成本的50% ~70%[4]。因为硅材料价格比较高，太阳电池制备过程比较复杂，所以采用这种技术工艺，大幅度地降低成本是比较困难的。当然，不排除硅材料成本因为工艺革命性的改进而大幅度降低的可能。

另一方面，从提高太阳电池效率、降低成本的前景来看，太阳能级单晶硅技术目前已经比较成熟，技术水平再提高的空间较小。现在单晶硅电池的转换效率为 24.7%[5]，与单晶硅电池的极限效率 29%[6] 相差不多，想通过提高效率使单晶硅太阳电池价格下降到能与常规能源竞争的价格是非常困难的。

与单晶硅太阳电池相比，多晶硅电池的成本有所降低。采用浇铸多晶硅制作太阳电池，省去了拉单晶硅这道工序，并且浇铸多晶硅生长简便，易于长成大尺寸方锭，生长能耗低，硅片成本低，从而降低了太阳电池的生产成本。但多晶硅电池的光电转换效率很长时间无法突破 20%，而单晶硅电池早在 20 多年前就已经达到，这是因为多晶硅材料与单晶硅材料相比，存在明显缺陷，这些晶粒界面和晶格错位，造成多晶硅电池的光电转换效率一直比单晶硅电池低。近年来，多晶硅太阳电池的技术水平提升很快，其实验室电池转换效率最高已经达到 20% 以上，工业生产的多晶硅太阳电池组件的转换效率仅比单晶硅电池低 1 ~2 个百分点。从性能价格比上与单晶硅电池相比，多晶硅电池有更大的市场潜力。可是，无论单晶硅电池或是多晶硅电池，硅材料所占的成本都很大，并且，太阳电池正处在高速发展时期，硅材料的生产能力存在巨大的缺口，因此要真正达到地面大规模利用太阳电池的目标，使太阳电池成为民用电池，降低硅材料的使用量就成为必须的发展方向。

太阳电池成为民用电池的目标价格是 1 美元/瓦，这个是可以与常规能源竞争的价格。多年来各国科学家为了避开拉制单晶硅或浇铸多晶硅、切片等昂贵工艺和浪费材料的缺点，

发展了多种硅带制备技术，直接从硅溶液中拉制出适合太阳电池制备的具有适当形状、宽度及厚度的硅带，但并未大规模工业化生产，也就是说现在尚未获得光伏工业的认可。

薄片化技术，是在保持太阳电池效率的前提下尽量减小晶硅电池基片的厚度，但是，这种技术仍然无法避免拉制单晶硅过程的昂贵工艺，不能从根本上大幅度减少硅材料的使用成本。另一种发展趋势是所谓的层转移技术，它是先在昂贵的单晶硅衬底上沉积高质量的硅膜，然后将硅膜从单晶硅片上分离下来并转移到玻璃或塑料薄膜等廉价衬底上，单晶硅衬底重复使用。它的优点是非常明显的，几十微米厚的高质量单晶硅膜保证了电池的高效率，廉价衬底有利于降低成本，单晶硅衬底重复使用不会增加多少附加成本。但是，这种工艺太复杂，很难实现大规模的工业生产。

目前，国际国内太阳电池等级的多晶硅大都采用单晶硅棒纯度略低的头尾料，或单晶炉的锅底剩料来进一步熔炼、掺杂、勾兑并再次融熔铸锭而成。由于单晶硅产量的限制和价格大幅度上涨的影响，太阳电池等级的多晶硅成本相对较高。目前世界多晶硅生产技术最先进的国家是美国、德国、日本和意大利等少数发达国家，以上4个国家的产量占世界多晶硅产量总和的90%以上，其核心技术多是德国西门子公司的改良技术，属于化学提纯法。

近来，采用物理提纯技术生产太阳电池级多晶硅正在进入产业化阶段。物理法提纯的基本思路是将纯度自下而上地提高(Bottom up)，与目前世界上的主生产方式——改良型德国西门子化学方法纯度自上而下(Top down)的模式迥然不同，这将在下面的章节中介绍。物理法的优点是价格低廉，虽然产品纯度比化学法要低，但经过努力，作为太阳电池级多晶硅产品还可以，这是降低太阳能电池材料成本的另一个重要方向。

9.1.3 薄膜太阳电池的对比

薄膜材料在降低成本上具有很大的潜力：①电池薄膜材料的厚度从几微米到几十个微米，是单晶硅和多晶硅电池的几十分之一，并且直接沉积出薄膜，没有切片损失，可大大节省原料；②可采用集成技术依次形成电池，省去组件制作过程；③可采用多层技术等。因此，薄膜电池具有大幅度降低成本的潜力，实现光伏发电与常规发电相竞争的目标，从而成为可替代能源。由于薄膜太阳电池耗费硅材料较少，按 M. A. Green 计算的硅太阳电池极限效率，80μm 厚就可以达到硅电池的峰值效率29%，即使减到1μm 仍可达到24%[8]。总之，与晶体硅材料相比，薄膜硅材料电池虽然效率偏低，电池板占面积大，工艺欠成熟，但是主要优点是：耗费材料少，是单晶硅和多晶硅电池的几十分之一，成本低。因此，高效、低成本的薄膜太阳电池成为太阳电池工业的发展方向之一。下面就来分析各种薄膜太阳电池。

对薄膜太阳电池的一般要求有：①要有较高的光电转换效率；②材料本身对环境不造成污染；③便于工业化生产且材料性能稳定。本节从以下几个方面进行分析。[9]

1. 薄膜材料的资源分析

在各种薄膜太阳电池的组成元素中，镓、铟和碲属于稀散金属，这一组元素之所以被称为稀散金属，一是因为它们的物理及化学性质等相似，它们常以类质同象的形式存在于有关的矿物中，难以形成独立的、具有单独开采价值的稀散金属矿床；二是它们在地壳中的平均含量较低，以稀少分散的状态伴生在其他矿物之中，只能随开采主金属矿床时在选冶中加以综合回收、综合利用。也就是说，这些元素存在一个资源提供不足的问题，例如，铜铟硒薄膜电池的生产，如果所有的电池都由铜铟硒来制备，全世界已探明的 In 储



量还不够2002年一年使用。因此，铜铟硒薄膜电池不会实现大规模产业化的发展目标。砷化镓电池的成本也太高，大约是传统电池成本的10倍，主要用在航天领域。而多晶硅薄膜原材料丰富，可供大规模的工业化应用，具有资源优势。

2. 对环境的影响

碲化镉电池中，镉是重金属，有剧毒。镉在自然界中多以硫镉矿存在，并常与锌、铅、铜、锰等矿共存，虽然镉的化合物没有毒性，但在工业化生产和使用过程中，就有可能游离出有毒镉。镉的毒性很强，可在人体的肝、肾等组织中蓄积，造成对各种脏器组织的破坏，尤以对肾脏的损害最为明显，还可以导致骨质疏松和软化。其主要影响是：①含有镉的尘埃通过呼吸道对人类和其他动物造成危害；②生产废水废物排放所造成的污染。砷化镓太阳电池的原料砷具有金属与非金属的性质，砷的化合物均有剧毒。砷多以三价(无机砷)和五价(有机砷)的形态存在，三价砷化合物比其他砷化物毒性更强。砷化物易在人体内积累，造成急性或慢性中毒。慢性砷中毒后使人疲乏和失去活力；较严重的砷中毒出现胃肠道黏膜炎、肾功能下降、水肿倾向、多发性神经炎等。砷的氧化物三氧化二砷俗称砒霜，其毒性无比。因此，从长远的环保角度看，碲化镉电池和砷化镓太阳电池的大规模工业应用不为人们所接受。而多晶硅薄膜无毒性、无污染，在环境影响方面比较有优势。

3. 稳定性分析

碲化镉薄膜太阳电池的工艺产业化，尚有若干问题有待于进一步解决。首先，碲化镉的成膜方法不统一，有六七种之多，其中许多方法已做出转换效率大于12%的太阳电池。可是，不同工艺或同一工艺但不同人员所做的电池效率差别很大，按工业化的要求来看，这种成膜方法均不成熟。其次，组件的稳定性也存在问题，不同的研究者制备出的电池其稳定性差别很大，有的经过一段时间老化，表现出明显的衰退迹象。目前尚不能说明造成衰退的原因是碲化镉材料本身的质量问题，还是掺杂元素在界面上相互扩散的原因，或者是由于人们还没有认识到的其他问题。总之，碲化镉太阳电池稳定性机理尚不十分清楚，但可以肯定与电池材料和制作工艺密切相关，这将成为商品化的最大隐患。因此，这种电池与工业化生产有很大距离。

铜铟硒薄膜电池的原子配比及晶格匹配往往依赖于制作过程中对主要半导体工艺参数的精密控制，即便是在很低的温度下，Se的含量、金属的扩散、杂质引入都难以控制，工艺的重复性差，不稳定。另外，Cu等元素可发生再反应，薄膜的亚稳性有待进一步探讨。

有机半导体薄膜太阳电池具有工艺简单、重量轻、价格低、便于大规模生产的优点。虽然电池转换效率较低，而且，有机物的退化影响电池的稳定性，但是仍然有一定的研究价值。世界各国的研究机构一直在积极致力于提高有机薄膜太阳电池转换效率的研究实验中。2007年7月，美国加利福尼亚大学在科学杂志“Science”上发表了题为“单元转换效率全球最高达6.5%”的文章。日本的“住友化学”也于2009年2月宣布，该公司的有机薄膜太阳电池的转换效率达到了6.5%。提高转换效率的关键在于，施主材料通过在聚合物骨架中导入，提高其与受主材料之间能隙的结构，实现约为1V的高开放电压，另外，还导入可形成最佳发电层结构的取代基，兼顾短路电流和电压的高水平，以期2015年前后使转换效率达到7%。而且对它们的研究刚刚起步，有机半导体体系的电流产生机制仍有许多值得探讨的地方，稳定性不是很好，转换效率也比较低，基本上还处于探索阶段。

非晶硅薄膜太阳电池低温生产、成本低、便于大规模生产。但是，非晶硅电池作为地面电源应用的最主要问题是效率较低、稳定性较差。引起效率低、稳定性差的主要原因是

光诱导衰变，研究发现，非晶硅电池长期被光照射时，电池效率会明显地下降，这就是所谓的S－W效应，即光致衰退。另外，由于它的光学带隙为1.7eV，使得材料本身对太阳辐射光谱的长波区域不敏感，限制了它的转换效率。为了解决这些问题，人们主要从以下方面进行研究。①提高掺杂效率，增强内建电场，提高电池的稳定性。②提高本征非晶硅材料的稳定性(包括晶化技术)，改善非晶硅电池内部界面，减小晶界少子复合。③制造双结、多结电池，提高效率和电池的稳定性。

从上面对各种薄膜电池薄膜材料的资源分析、对环境的影响和稳定性的对比分析中可以看出，多晶硅薄膜电池兼具单晶硅电池的高转换效率和高稳定性，以及非晶硅薄膜电池的制备工艺相对简化等优点，因而受到人们的关注。多晶硅薄膜电池既具有节省硅原料用量和简化硅片制造工艺的特点，又具有晶体硅电池转换效率高和稳定性能好的优点。它的效率不仅优于非晶硅薄膜电池，而且已接近晶体硅电池。此外，多晶硅薄膜太阳电池的硅层即使薄到10μm，仍可以取得比较高的效率。由于多晶硅薄膜电池将晶硅电池优异的光电性能与薄膜电池的低成本优势集于一身，因此被认为是第二代太阳电池的最有力的候选者之一。虽然多晶硅薄膜电池具有上述优点，但是也有下面问题需要考虑。①多晶硅薄膜电池比非晶硅薄膜电池的材料要厚，因此，在沉积薄膜时需要更长的时间，这需要提高沉积速度。②与非晶硅薄膜电池相比加入了退火工艺，需要消耗能量，因此如何尽可能少地减少退火时消耗的能量是需要认真研究的问题。③退火的温度高就需要耐高温的玻璃，温度越高，玻璃的价格就越高，因此，退火时在形成相对高质量多晶硅薄膜的情况下要求尽可能低的退火温度。

从以上对各种太阳电池的描述可以看出：薄膜电池除了节省材料外，还有诸多优势和发展潜力，在提高效率和降低成本的要求下，太阳电池势必走向薄膜化。硅材料因其资源丰富、无毒性、有合适的光学带隙、研究较充分、便于大批量工业生产等优点，被当成制备薄膜电池的主要材料。多晶硅薄膜兼具晶硅的高迁移率、高稳定性及非晶硅的节省原料、工艺简便、便于大面积组件、结构灵活的优点，被认为是最有应用前景的太阳电池材料。现在薄膜电池在走向工业化的过程中，主要有设备的批量化生产和设备一次性投入较高等问题。

总之，对晶体硅电池来说，其优势地位在较短时间内还难以被取代，尤其是制备成本比单晶硅降低了却仍然拥有良好性能的多晶硅电池，并且它们正朝着薄膜化的方向发展。同时，原材料的成本也随着新技术的发展和大规模商业化而不断降低。表9－1给出了太阳电池分类及性能对比。

表9－1　太阳电池分类及性能对比

太阳电池类型	材　　料	材料成本与工艺	电池效率	环保性	稳定性
硅系太阳电池	单晶硅	成本高、工艺繁琐	最高	清洁	很高
	多晶硅	成本较高、工艺较单晶硅简单	较高	清洁	高
	多晶硅薄膜	成本低、工艺复杂	较高	清洁	较高
	非晶硅薄膜	成本低、工艺较复杂	一般	清洁	不高
多元化合物薄膜太阳电池	砷化钾	成本低、工艺复杂	最高	砷有剧毒	高
	碲化镉	成本较低、易于规模生产	较高	镉有剧毒	较高
	铜铟锡	原材料铟资源稀少	较高	较清洁	较高
染料敏化W化学太阳电池	成本低、工艺复杂	一般	清洁	一般	
有机材料薄膜电池	成本低，工艺不成熟	较低	清洁	较差	



9.2　太阳电池多晶硅的现状

晶体硅分单晶硅和多晶硅。单晶硅价格昂贵，多晶硅虽然质量不如单晶硅，但由于无须耗时耗能的拉单晶过程，其生产成本只有单晶硅的1/20，而且工业中应用吸杂等技术可以维持较高的少子寿命。目前，多晶硅太阳电池的效率虽然比单晶硅电池低1%～2%，但是多晶硅太阳电池的成本较低，因此，现在太阳电池市场上多晶硅电池的份额已经超过了单晶硅电池。

随着能源短缺和环境的迅速恶化，太阳电池产业的飞速发展，全球对多晶硅的需求快速增长，市场供不应求，价格一度大幅上扬。多晶硅供需不平衡的局面将愈演愈烈，市场的短期波动可能有变化，但太阳电池用多晶硅在长期的需求将会很旺盛。

中国多晶硅产业的形势比较严峻，半导体和太阳电池对硅材料的需求量不断增大，多晶硅的缺乏导致其价格直线上涨，2000 年每千克太阳能级多晶硅售价为 9 美元；到 2006 年 4 月，每千克太阳能级多晶硅的售价已飙升至 60 美元。由于需求量大，我国进口的多晶硅价格已由 3 年前的每千克 20 多美元暴涨到现在的每千克 200 美元左右。2007 年第四季度初，市场成交价格上升到 360 美元至 370 美元的水平，12 月创出每千克 400 美元的天价，2008 年最近一期的市场现货价格高达 450 美元/千克。2008 年下半年因为全球金融危机，价格下降，但随着太阳能光伏产业的发展，需求依然很大。

多晶硅以金属硅为原材料，我国是世界上高品位硅原矿石储藏国，占全世界已探明储量的 1/3，硅矿石首先冶炼成金属硅，进一步提纯为高纯多晶硅。我国是金属硅出口大国，但是，我国同时又是世界上高纯硅进口大国，这种受制于国外、极不合理的状况急待改变。国际国内太阳能级多晶硅大都采用单晶硅棒纯度略低的头尾料或拉单晶剩的锅底料熔炼、掺杂、勾兑并再次融熔铸锭而成。随着半导体行业的技术提升，单晶硅的头尾料所占的比例越来越小，产量受到单晶硅产量的制约因素越发明显，导致多晶硅成本越来越高。生产多晶硅的方法主要有改良西门子法、物理法等。改良西门子法的纯度虽然可以达到 11N 级，但是用于太阳电池有些可惜，因为实验证明，7N 级以上纯度的多晶硅料对于提高太阳电池的转换效率已经没有明显的贡献。

同国际先进水平相比，国内多晶硅生产企业在产业化方面的差距体现在多方面。多晶硅技术和市场掌握在美、日、德少数几个生产厂商手中，严重制约我国产业的发展。多晶硅并非是类似石油的资源性产品，但技术一旦形成垄断，国内企业就无所适从。此外，我国的多晶硅生产规模小，现在公认的最小经济规模为 1000 吨/年，最佳经济规模为 2500 吨/年，而我国多晶硅生产企业离此规模仍有较大的距离。而且，国内企业的工艺设备落后，同类产品物料和电力消耗过大，三废问题多，与国际水平相比，国内多晶硅生产物耗、能耗高，产品成本缺乏竞争力。

最主要的还是技术和生产工艺问题。我国目前投资的项目，多数都是从国外引进技术。地方政府和企业投资多晶硅项目，存在低水平重复建设的隐忧。千吨级工艺和设备技术的可靠性、先进性、成熟性以及各子系统的相互匹配性都有待生产运行验证，并需要进一步完善和改进。

我国太阳电池生产企业购买电子级高纯度多晶硅，再与杂料进行混合掺用，兑成 SG 级的太阳能用多晶硅。由于产量的限制和价格大幅度上涨的影响，近年来，采用物理提纯技术生产太阳电池级多晶硅正在进入产业化阶段。从投资角度来看，一个 1000 吨左右的改良西门子法多晶硅生产线，就如同一个中型的现代石化公司，不仅工程设计复杂，耗电量高，而且总投资金

额巨大。相比较而言，物理法生产投资和单位能耗大幅度降低，第10章将重点介绍这种方法。

9.3 硅及冶金硅

无论西门子化学法还是物理法，生产多晶硅都是以冶金级工业硅为原料，下面就从硅和冶金硅讲起。

9.3.1 硅的概况

1. *单质硅*

1823年，瑞典的贝采利乌斯用氟化硅或氟硅酸钾与钾共热得到粉状硅，并确定其为元素。从前叫矽(音西)，因同音元素较多，我国于1953年把矽改称硅。硅元素符号为Si，原子序数为14，原子量为28.086，外围电子排布为$3s^3p^2$，位于第三周期第ⅣA族，共价半径为117pm，离子半径为42pm，第一电离能为786.1kJ/mol^{-1}，电负性为1.8，有晶体和无定形两种同素异形体，密度为2.33kg·cm^{-3}，熔点为1410℃，沸点为2355℃，硬度为7。晶体硅呈银灰色，有明显的金属光泽，晶格和金刚石相同，硬而脆，属半导体。低温时单质硅不活泼，不与空气、水和酸反应，室温下表面被氧化形成1000pm二氧化硅保护膜，高温时能与所有卤元素反应，生成四卤化硅，与氧气在700℃以上时燃烧生成二氧化硅；与氯化氢气体在500℃时反应生成三氯氢硅和氢气。西门子化学法利用三氯氢硅的低沸点(31.8℃)，与其他物质进行分离。硅在自然界分布很广，在地壳中硅原子的含量为16.7%，质量百分含量为27.6%，自然界的硅由硅-28、硅-29、硅-30三种稳定同位素组成，硅是组成岩石矿物的一种基本元素，主要以石英砂或硅酸盐的形式存在。

2. *硅矿石*

硅主要以二氧化硅形式存在于石英和砂子中。二氧化硅的化学式为SiO_2，分子量为60.08，也叫硅石，是一种坚硬难溶的固体。从地面往下16km大多是矿石。天然形态的氧化硅或者是以独立的石英矿物存在，或者是硅石和硅石形态的砂岩。硅石可能含有褐铁矿、赤铁矿、黄铁矿、长石和粘土矿等。天然的二氧化硅分为晶态和无定形两大类，晶态二氧化硅主要存在于石英矿中。纯石英为无色晶体，大而透明的棱柱状石英为水晶。二氧化硅是由硅原子与4个氧原子形成的四面体结构组成的原子晶体，整个晶体可看成是一个巨大的分子，SiO_2是最简式，并不表示单个分子。无定形二氧化硅为白色固体或粉末，熔点为(1723±5)℃，沸点为2230℃，化学性质很稳定，不溶于水也不与水反应，是酸性氧化物，不与一般酸反应，与热的强碱溶液或熔化的碱反应生成硅酸盐和水，与多种金属氧化物在高温下反应生成硅酸盐，用于制造石英玻璃、光学仪器、化学器皿、普通玻璃、耐火材料、光导纤维、陶瓷等。

纯度很高的二氧化硅为石英，三方晶系，晶体呈六方柱状，常呈晶簇状、粒状、块状等单体或群体，颜色不一，无色透明的晶体称为水晶，乳白色的称为乳石英，紫色的称为紫水晶，烟黄褐色的称为烟晶、茶晶，黑色的称为墨晶，晶体中含有白色或其他颜色放射状物的称为金星石。石英的完整晶体产于岩石晶洞中，块状的常产于热液矿脉中，也是花岗岩、片麻岩和砂岩等各种岩石的重要组成部分。石英晶体也可以用人工方法制成。结晶良好的晶体可用作光学仪器和压电材料，其他各种形态的石英变种可用于制造玻璃、陶瓷及研磨材料和建筑材料等。



9.3.2 冶金硅的生产

1. 碳质还原剂

冶金硅主要是在电弧炉中用碳还原硅质原料而成的。

选择熔炼硅的碳还原剂时要求低灰分、还原能力强、高电阻、高温下不易发生石墨化、粒度适宜、有较高的机械强度等。碳质还原剂的化学反应活性与其气孔率、密度、比表面积有关，通常气孔率大、密度小、比表面积大的碳质还原剂化学反应活性好。碳质还原剂还是工业硅炉料中的主要导电体。只有还原剂电阻率较高，才能使电极埋到一定深度，也才有可能采用更高的工作电压。而足够的电极埋入深度和较高的工作电压是提高产量、减少热损失、保持正常熔炼过程所必须的。

碳质还原剂在高温成焦过程和冶炼中性质发生变化，即产生不同程度的石墨化。石墨化开始于1600℃，结束于2500℃，也就是说，石墨化开始的温度范围也正是工业硅生产中进行还原反应的温度。还原剂的石墨化性能越好，则其化学活性越差，比表面积电阻率越小。所有能用于电热冶炼合金的含碳材料，实质上都含有一种同素异晶形式的碳——石墨。这些材料中石墨的晶体是正六边形，边长为1.41埃，基准面间距等于3.345埃，基准面偶数层和奇数层对称排列。

生产中常用的还原剂主要有木炭、石油焦、煤基碳、低灰分烟煤等。

1） 木炭

木炭是木材或木质原料经过不完全燃烧，或者在隔绝空气的条件下热解，所残留的深褐色或黑色多孔固体燃料，是保持木材原来构造、孔内残留焦油的、不纯的无定形碳。木炭除含碳元素外，还含有氢、氧、氮以及少量的其他元素。木炭的孔隙率大，比表面积大，而且有许多微孔和过渡孔，适于气体通过，其还原能力比焦炭大很多，另外，木炭中所含的灰分，尤其是碱金属、碱土金属及其氧化物对木炭的化学反应能力也起催化作用。固定碳是木炭中最主要的成分，中国林业部规定，东北工业用木炭按不同烧炭原料固定碳指标在70%～86%之间。木炭的比电阻相当大，约等于10^{10}～$10^{12}\Omega\cdot cm$，而且木炭在高温下的石墨化程度不明显，电阻率高，反应活性强，虽然机械强度略低，却是目前满足冶炼硅要求的最佳碳质还原剂。但是，由于国内生产木炭的技术欠缺，在生产过程中对环境污染大，木炭产品的性能指标不稳定，而且国家提倡保护森林资源，工业硅生产大量使用木炭必将受到限制。

2） 石油焦

在所有用于生产硅的还原剂中灰分最低的是石油焦。石油焦是用重热裂残渣或热分解残渣（在450～700℃下的石油精制之后）炼焦制得的，形状不规则，大小不均一，呈黑色块状或颗粒状，有金属光泽，颗粒具多孔隙结构，主要由碳元素组成，碳元素占80%（质量比）以上，其余的为氢、氧、氮、硫和金属元素。石油焦具有固定碳含量高、灰分含量低、机械强度高，成分稳定等优点，是许多工业硅生产企业常用的碳质还原剂之一。但石油焦属强石墨化还原剂，造成低还原性，低电阻率，因此，需要和木炭、低灰分烟煤等配合使用，起补充固定碳的作用。

3） 烟煤

优质烟煤的灰分含量为3.0%左右，国内厂家应用部分烟煤代替木炭，取得了较好的技术的经济指标。低变质程度的烟煤比电阻高、反应性能好，是炼硅用的理想还原剂。而

高挥发分烟煤的比电阻相当于石油焦的40倍，具有反应能力强、电阻大的特点。烟煤不像木炭具有多孔结构，比表面积较小，因此使用烟煤作为还原剂，炉料的透气性不好，必须选择合适的炉料疏松剂。

4）煤基碳

煤基碳还原剂是在煤基中加入添加剂加工制备而成的，其物理形态和性能与木炭接近。煤基碳多气孔、气孔壁较厚，强度较高，具有固定碳含量高、低灰份、低硫、化学活性高、相对密度低等优点，非常适合在工业硅冶炼中作还原剂。另外，煤基碳具有很高的比电阻（常温下比电阻为$10^9\Omega\cdot cm$），有利于工业硅冶炼过程顺利进行，可以使用大电压生产，并保证电极深埋，同时使电耗降低。实践证明，为了达到较好的还原效果及良好的经济效益，一般都将几种碳还原剂搭配使用。

2. 生产过程

硅质原料直接与碳质还原剂配制炉料，并按要求送入炉内冶炼，还原过程能量消耗很高，约为$14kWh\cdot kg^{-1}$。化学反应方程式为

$$SiO_2+2C\rightarrow Si+2CO$$

一般冶金工艺对硅质原料石英砂化学成分的要求为：$SiO_2>98.5\%$，$Al_2O_3<0.8\%$，$Fe_2O_3<0.4\%$，$CaO<0.2\%$，$MgO<0.15\%$。

生产工业硅的工艺流程包括炉料准备、电炉熔炼、硅的精制和浇铸、除去熔渣夹杂而进行的破碎。以硅石为例，将硅石、碳还原剂混合，在炉料配制之前，所有原料都要进行必要的处理。硅石在颚式破碎机中破碎到块度不大于100mm，筛出小于5mm的碎块，并用水冲洗洁净。合格粒度的硅石、石焦油、电极在地面按比例配料，均匀加入炉内，石油焦有较高的导电系数，要破碎到块度不大于10mm，又要控制石油焦的粉末量，因其在炉膛口上直接燃烧，会造成还原剂不足。炉料各组成成分经称量后，将炉料混合均匀，待捣炉后，将混合均匀的炉料集中加入炉内。保持一定的料面高度，加料均匀。碳质还原剂包含石油焦等，其总碳量为每批硅石总重乘以硅石中SiO_2含量，乘以24/60。还原剂必须满足以下要求：必要的纯度、足够的反应能力、较高的电阻、适宜的粒度、合适的灰分、充足的货源和便宜的价格。

每批料硅石用量设为200kg，硅石理论需碳量为

$$硅石用量\times理论配料比=200\times0.4=80(kg)$$

如果用于生产太阳电池用多晶硅，那么就要注意控制影响太阳电池转换效率的有害杂质B、P等元素，因为一般碳质还原剂含P比较高，所以生产中使用的是石油焦还原剂，固定碳需用石油焦量

$$\begin{aligned}H&=80\div0.85\times(1-0.1)\times(1-0.1)\\&=120(kg)\end{aligned}$$

因此，理论配料比为

$$硅石:石油焦=200:120$$

以上为估算，对不同的具体情况，比例可以调整，原材料纯度尽可能高，杂质尽可能少。

熔炼工业硅原理上是无渣过程，因为天然硅石和还原剂的灰分中含有杂质，在熔炼过程中形成的熔渣占硅量的2%～3%。生成熔渣便扰乱了炉子的冶炼过程，原料中的杂质还会降低硅的质量。因此，在原材料中，对有害杂质（铝、钙、铁、磷、砷等的氧化物）的含量有严格要求。



过渡金属(如 Ni、Co、Fe)的氧化物比 SiO_2的稳定性低得多，过渡金属氧化物倾向于被还原为金属单质，比把 SiO_2还原为 Si 的要求要高。Na_2O 在室温下也相当稳定，但随着温度的上升其稳定性迅速降低，这是由于碱金属的熔点和沸点都较低。纯的 Na_2O 在 1000℃左右可以被还原为气态金属单质。对于挥发性更高的 K 也是同样，K_2O 比 Na_2O 更不稳定。

碱土金属和铝的氧化物，属于电炉原料中最多的杂质，比 SiO_2要求更低的碳就将其还原为金属状态，TiO_2较 SiO_2稳定，其一氧化物，作为唯一与铜金属单质共存的物质，熔点为 1750℃，稳定性与 Al_2O_3相近，中间的氧化物 Ti_3O_4和 Ti_2O_3则位于其之间。黏土加热时很快释放出其中的羟基变成一种浓缩的状态，并处于 1600℃游离碳和 SiC 的还原作用之下。当然，碱金属氧化物在生成 SiC 之前已经被还原并蒸发。硅铝酸盐和 CaO 仍然留在分散的小颗粒中，其中的硅酸盐在进一步的加热中选择性地被还原为 SiC 而与 Al_2O_3分离。在液态 Si 的存在下，Ca 和 Al 几乎全部溶解于其中。如果在 SiO_2和 C 的混合物料中加入纯的 Cr 和 Mn 氧化物，在 SiO_2发生任何反应之前，Cr 和 Mn 已被完全还原。由于 Mn 完全还原需要的温度刚好可以产生液态的渣，SiO_2在熔点 1700℃左右仍然未被还原，但 Mn 已溶入炉渣中。熔炼时铁能很好地被还原，几乎全部进到硅中，铝、镁和钙几乎一半被还原进入硅中，余下的蒸发后剩下的并不还原，生成熔渣。表 9－2 给出了几种还原剂的基本成分。

表 9－2　几种还原剂的基本成分

还原剂	固定碳/%	粒度/mm	水分/%	挥发分/%	灰分/%	灰　分　中		
						Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
木炭	70～78	10～80	15.1	17～26	1.6～3.3	0.6～3.4	1.4～4.1	33～56
石油焦	81～94	1～15	5～13	7～12	0.4～1.2	13～24	1.3～11	10～14
烟煤	54～60	1～13	4.5～6.7	34～40	4～6	5～15	28～32	1.2～5
煤基炭	80～83	10～15	7.2	8～13	2～4.5	0.08	0.15	0.25

料混合起到以下作用：①良好的透气性；②提高导热性和热交换速度；③分解、提高助燃速度。料在 200～300℃温度下烘干 1～2 小时。尤其新炉一定要烤炉两天，以便彻底去掉耐火材料上的水分。新修或中修过的熔炉及停产后的熔炉，在启用前都要进行烘炉。烘炉的目的在于使炉体干燥和预热，为排除水分和防止回执过快造成炉体开裂，烘炉时要缓慢升温。

矿热炉冶炼采用常规的单相、三相电炉，使炉温达到 1800℃以上，分批加入配制好的炉料进行冶炼。熔炼实行闭弧操作，保持高温，提高热效率，提高电炉利用率。每 4 小时出一次炉，进行精炼浇铸，破碎挑渣整理入库。

大电流低电压对电极稳而深地埋入炉料是有利的。生产中控制好二次电压，使炉况平稳无波动，电极埋得深而稳；而当二次电压过低时，炉料料面发死，有大粘块形成。普通工业硅生产参数：二次电压：120～165V(根据实际情况调整，如 132V)；二次电流：24kA；电极埋入深度：1200～1400mm；料面高度：400～500mm；精炼时间：30～40min。不同的厂家情况不同，工艺参数也可能有所不同。

3. 生产中应注意的问题及产品标准

生产过程的主要污染物为烟尘、炉渣和噪音。硅石以碳热电熔法生产工业硅，可能造

成危害的因素主要是冶炼过程中含高浓度的二氧化碳及烟尘、浇注区及原料系统粉尘、行车吊运重物伤人、冶炼及除尘风机噪声。烟尘处理方面，要用除尘设备；工业水处理方面，生产用水主要为电炉、变压器间接冷却用水，在使用过程中仅温度升高，水质未受到污染，可循环使用。多余的冷却水及少量车间生活用水含泥沙量少，经沉淀处理达标后排入下水道；废渣处理方面，电炉生产时每年的出炉渣，含硅较高，可回炉回收利用；每年产生车间工业垃圾，主要为废耐火材料，可用于铺路或作填充物；除尘器每年收下的硅微粉，可外售作混凝土添加剂；噪声处理方面，硅业噪声主要来源于除尘风机和水泵等设备，在采用低噪声设备时，将其分别置于建筑物内，并对门窗、墙壁等作隔声处理。

这样被还原出来的硅的纯度约为98%～99.9%，称为冶金级硅（MG—Si）。冶金级硅又称工业硅、化工硅、结晶硅或金属硅。金属硅的纯度通常用其中最主要的3种杂质铁、铝、钙的含量的百分比来表示。如果铁、铝、钙的含量依次为0.4%、0.3%、0.2%，就称为432。换算成百万分之一（ppm表示）的话，例如，铁、铝、钙的含量分别为0.2%、0.2%、0.03%，依次就是2000ppm、2000ppm、300ppm。多晶硅杂质浓度的单位一般用ppm表示，1ppm就是6N。在金属硅行业，主要关注3个元素：铁、铝、钙，如果三者的总和低于1%，就称为99%的金属硅，如果这3个元素的含量总和低于0.1%，就称为3N金属硅。因为硼和磷在太阳电池制作中起关键作用，所以必须加上硼和磷，当然，碳、氧、氮、氢等元素也起重要作用，可以分别表示某个元素的含量。

表9-3　工业硅产品执行标准GB 2881-91

名　称	牌　号	主要化学成分(%)				应用范围
		Si不小于	杂质不大于			
			Fe	Al	Ca	
A级硅	Si—A	99.3	0.4	0.2	0.1	化学用硅
B级硅	Si—B	99.0	0.5	0.3	0.2	
一级硅	Si—1	98.5	0.6	--	0.3	冶金用硅
二级硅	Si—2	98.5	0.7	--	0.5	
三级硅	Si—3	97.0	1.0	--	1.0	

金属硅生产场景和金属硅产品分别如图9.1和图9.2所示。



图9.1　金属硅生产场景



图9.2　金属硅产品

9.4　化学法太阳电池多晶硅

所谓化学法就是金属硅中的硅元素参加化学反应，变为硅的化合物，然后把硅的化合



物从杂质中分离出来，最后，把硅单质还原出来，生成多晶硅的方法。

9.4.1 改良西门子法

1955 年，西门子公司研究成功了用 H_2还原 $SiHCl_3$，在硅芯发热体上沉积硅的工艺技术，并于 1957 年建厂进行工业规模生产，这就是通常所说的西门子法。在西门子法的工艺基础上，经过进一步改良，增加还原尾气干法回收系统、$SiCl_4$氢化工艺，实现了闭路循环，形成了当今广泛应用的改良西门子法。该方法通过采用大型还原炉，降低了单位产品的能耗；采用 $SiCl_4$氢化和尾气干法回收工艺，明显降低了原辅材料的消耗。

改良西门子法(其工艺流程如图 9.3 所示)是用氯和氢合成氯化氢(或外购氯化氢)，氯化氢和工业硅粉在一定的温度下合成三氯氢硅，然后对三氯氢硅进行分离精馏提纯，提纯后的三氯氢硅在氢还原炉内进行 CVD 反应生产高纯多晶硅。

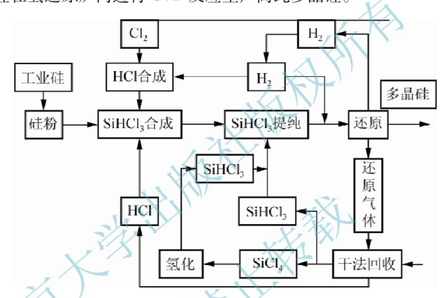


图 9.3 改良西门子法工艺流程

(1) 把工业硅粉碎并用无水氯化氢与之在一个流化床反应器中反应，生成拟溶解的三氯氢硅，其化学反应式为

$$Si + HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2 \uparrow$$

反应温度为300℃，该反应是放热的。同时形成气态混合物氢气、氯化氢、三氯氢硅和硅粉。

(2) 产生的气态混合物还需要进一步分解，过滤硅粉，冷凝三氯氢硅和四氯氢硅，而气态氢气和氯化氢返回到反应室中或排放到大气中。然后分解冷凝物三氯氢硅和四氯氢硅，净化三氯氢硅，也称多级精馏。

(3) 净化后的三氯氢硅采用高温还原工艺，在氢气氛中还原沉积而生成多晶硅，其化学反应式为

$$SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + HCl$$

多晶硅的反应容器为密封的，在 1050 ~ 1100℃时在棒上生长多晶硅，直径可达到 150 ~200mm。这样大约 1/3 的三氯氢硅发生反应，并生成多晶硅。剩余部分同氢气、氯化氢、三氯氢硅和四氯氢硅从反应容器中分离。这些混合物进行低温分离，或再利用，或返回到整个反应中。气态混合物的分离是复杂的、耗能量大的，从某种程度上决定了多晶硅的成本和该工艺的竞争力。在西门子改良法生产工艺中，一些关键技术我国还没有掌握，在提炼过程中大部分多晶硅都通过氯气排放了，不仅提炼成本高，而且环境污染非常严重。

9.4.2 改良西门子法的生产工艺

1. 氢气制备

在电解槽内经电解脱盐水制得氢气，氢气经过冷却，分离液体后进入除氧器，在催化剂的作用下，氢气中的微量氧气与氢气反应生成水而被除去；除氧后的氢气通过一组吸附干燥器而被干燥；净化干燥后的气体送入氢气储罐，然后送往氯化氢合成、三氯氢硅氢还原、四氯化硅氢化工序。电解制得的氧气经过冷却、分离液体后送入氧气储罐。

2. 氯化氢合成

从氢气制备与净化工序来的氢气和从合成气干法分离工序返回的循环氢气分别进入本工序的氢气缓冲罐并在罐内混合。出缓冲罐的氢气引入氯化氢合成炉底部的燃烧枪。从液氯汽化工序来的氯气经氯气缓冲罐，也引入氯化氢合成炉底部的燃烧枪。氢气与氯气的混合气体在燃烧枪出口被点燃，经燃烧反应生成氯化氢气体。出合成炉的氯化氢气体流经空气冷却器、水冷却器、深冷却器、雾沫分离器后，被送往三氯氢硅合成工序。

3. 三氯氢硅合成

原料硅粉经吊运，通过硅粉下料斗而被卸入硅粉接收料斗。硅粉从接收料斗放入下方的中间料斗，经用热氯化氢气置换料斗内的气体并升压至与下方料斗压力平衡后，硅粉被放入下方的硅粉供应料斗。供应料斗内的硅粉用安装于料斗底部的星型供料机送入三氯氢硅合成炉进料管。从氯化氢合成工序来的氯化氢气体，与从循环氯化氢缓冲罐送来的循环氯化氢气体混合后，引入三氯氢硅合成炉进料管，将从硅粉供应料斗供入管内的硅粉挟带并输送，从底部进入三氯氢硅合成炉。在三氯氢硅合成炉内，硅粉与氯化氢气体形成沸腾床并发生反应，生成三氯氢硅，同时生成四氯化硅、二氯二氢硅、金属氯化物、聚氯硅烷、氢气等产物，此混合气体被称为三氯氢硅合成气。

此反应大量放热，合成炉外壁设置有水夹套，通过夹套内的水带走热量维持炉壁的温度。出合成炉顶部挟带有硅粉的合成气，经 3 级旋风除尘器组成的干法除尘系统除去部分硅粉后，送入湿法除尘系统，被四氯化硅液体洗涤，气体中的部分细小硅尘被洗下；洗涤的同时，通入湿氢气与气体接触，气体所含部分金属氧化物发生水解而被除去。除去了硅粉而被净化的混合气体送往下一步合成气干法分离工序。

4. 合成气干法分离

三氯氢硅合成气流经混合气缓冲罐，进入喷淋洗涤塔，被塔顶流下的低温氯硅烷液体洗涤。气体中的大部分氯硅烷被冷凝并混入洗涤液中。出塔底的氯硅烷用泵增压，大部分经冷冻降温后循环回塔顶用于气体的洗涤，多余部分的氯硅烷送入氯化氢解析塔。出喷淋洗涤塔塔顶除去了大部分的氯硅烷气体，用混合气压缩机压缩并经冷冻降温后，送入氯化氢吸收塔，被从氯化氢解析塔底部送来的经冷冻降温的氯硅烷液体洗涤，气体中绝大部分的氯化氢被氯硅烷吸收，气体中残留的大部分氯硅烷也被洗涤冷凝下来。出塔顶的气体为含有微量氯化氢和氯硅烷的氢气，经一组变温变压吸附器进一步除去氯化氢和氯硅烷后，得到高纯度的氢气。氢气流经氢气缓冲罐，然后返回氯化氢合成工序参与合成氯化氢的反应。



吸附器再生废气含有氢气、氯化氢和氯硅烷，送往废气处理工序进行处理。出氯化氢吸收塔底、溶解有氯化氢气体的氯硅烷经加热后，与从喷淋洗涤塔底来的多余的氯硅烷汇合，然后送入氯化氢解析塔中部，通过减压蒸馏操作，在塔顶得到提纯的氯化氢气体。出塔氯化氢气体流经氯化氢缓冲罐，然后送至设置于三氯氢硅合成工序的循环氯化氢缓冲罐；塔底除去了氯化氢而得到再生的氯硅烷液体，大部分经冷却、冷冻降温后，送回氯化氢吸收塔用作吸收剂，多余的氯硅烷液体，经冷却后送往氯硅烷储存工序的原料氯硅烷储槽。

5. 氯硅烷分离提纯工序

主要通过多级精馏塔对原料三氯氢硅进行精馏处理，除去其中的低沸点、高沸点的杂质。

6. 三氯氢硅氢还原

经分离提纯的三氯氢硅，送入三氯氢硅气化器，被热水加热气化；从还原尾气干法分离工序返回的循环氢气流经氢气缓冲罐后，也通入气化器内，与三氯氢硅蒸气形成一定比例的混合气体。混合气体被送入还原炉内，在还原炉内通电的炽热硅芯/硅棒的表面，三氯氢硅发生氢还原反应，生成硅沉积下来，使硅芯/硅棒的直径逐渐变大，直至达到规定的尺寸。氢还原反应同时生成二氯二氢硅、四氯化硅、氯化氢和氢气，与未反应的三氯氢硅和氢气一起送出还原炉，经还原尾气冷却器用循环冷却水冷却后，直接送往还原尾气干法分离工序。

7. 还原尾气干法分离

还原炉中未反应完全的三氯氢硅、氢气和还原产生的二氯二硅烷、四氯化硅、氯化氢和氢气一并送入干法分离器中，选用类似于合成气分离工序的技术，对尾气进行分离处理。通过变压吸附后得到高纯度的氢气，一部分送入原料储罐，大部分送入三氯氢硅还原，其余部分送入四氯化硅氢化；再经过氯化氢解析塔除去尾气中的氯化氢，送往用于三氯氢硅合成的缓冲中；余下的氯硅烷液体送入氯硅烷储存工序的还原氯硅烷储槽。

8. 四氯化硅氢化

经氯硅烷分离提纯工序精制的四氯化硅，送入四氯化硅气化器，被热水加热气化。从氢气制备与净化工序送来的氢气和从还原尾气干法分离工序来的多余氢气在氢气缓冲罐混合后，也通入气化器内，与四氯化硅蒸气形成一定比例的混合气体。从四氯化硅气化器来的四氯化硅与氢气的混合气体，送入氢化炉内。在氢化炉内通电的炽热电极表面附近，发生四氯化硅的氢化反应，生成三氯氢硅，同时生成氯化氢。出氢化炉的含有三氯氢硅、氯化氢和未反应的四氯化硅、氢气的混合气体，送往氢化气干法分离工序。

9. 氢化气干法分离

氢化气干法分离的原理和流程与三氯氢硅合成气干法分离工序十分类似。从变温变压吸附器出口得到的高纯度氢气，流经氢气缓冲罐后，返回四氯化硅氢化工序参与四氯化硅的氢化反应；吸附再生的废气送往废气处理工序进行处理；从氯化氢解析塔顶部得到提纯的氯化氢气体，送往放置于三氯氢硅合成工序的循环氯化氢缓冲罐；从氯化氢解析塔底部引出多余的氯硅烷液体。

10. 其他工序

（1）硅芯制备。
（2）产品整理。
（3）废气及残液处理。
（4）废硅粉处理。

9.4.3 锌还原法

锌还原法制备多晶硅的技术并不是最新的，就历史而言，它早在西门子法之前就诞生了。锌还原法最早被美国杜邦公司在第二次世界大战期间试验过，采用锌还原 $SiCl_4$ 制出多晶硅，20 世纪 50～60 年代，全球半导体工业发展迅猛，急需高纯度的硅材料，在这种形势下，美国杜邦公司在 20 世纪 50 年代开发了锌还原法并投入使用，其后，日本引进了该技术，目的是生产低成本、高纯度的半导体级多晶硅。但是经过实验研究，发现该技术生产出来的硅纯度只能达到 6N～7N，无法满足半导体工业对硅纯度的要求，而且当时太阳能光伏发电技术尚未引起人们的重视，由于目前世界上专门用于生产太阳级硅的技术稀少，锌还原法低成本、低能耗的高纯度硅生产特性得到了重新认识。

锌还原法生产高纯度多晶硅的工艺过程为

$$Si+2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$$

$$SiCl_4+2Zn \rightarrow Si+2ZnCl_2$$

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn+Cl_2$$

锌还原法的太阳级硅生产工艺流程（如图 9.4 所示）大致可分成氯化精馏、还原反应和电解。$SiCl_4$ 精馏提纯可以去除部分杂质；还原制硅去除部分杂质；电解 $ZnCl_2$，循环利用 Zn 和 Cl_2。锌还原法与西门子法的不同就在于其还原剂是锌，而西门子法是用氢还原；还有一个很大的不同点就是锌还原法采用四氯化硅精馏，而西门子法采用三氯氢硅精馏。锌还原法的关键工艺过程有锌还原反应过程和电解过程。

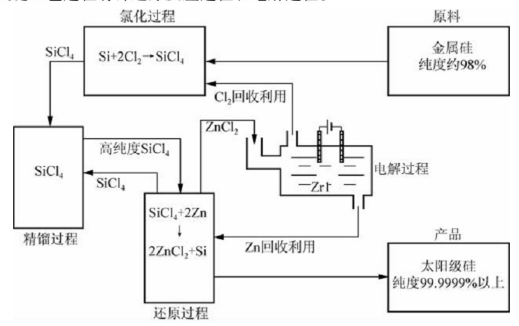


图 9.4　锌还原法的太阳级硅生产工艺流程



在工艺流程中，首先是把纯度为98%左右的冶金硅处理成100～200μm的粉末，然后在流化床内使其与氯气反应生成四氯化硅，并使之沸腾形成蒸气，一些杂质也形成氯化物混在其中，这道工艺称为氯化；然后在精馏过程中，在一定的温度和压力下，铁、铝等重金属和磷、硼等杂质在逐级分馏过程中被除去，经过此过程可以获得4N(99.99%)以上的高纯度四氯氢硅；接下来让四氯氢硅和锌在1000℃以上的高温蒸气状态下混合进行还原反应。为了使四氯氢硅得到充分还原，在石英管反应炉中通入锌蒸气，形成锌蒸气氛围，然后通入四氯氢硅气体，两者在瞬间发生还原反应，其还原度几乎达到100%，还原反应后的产物分别是硅和$ZnCl_2$以及极少量的未反应物。由于产物的熔点不同，硅的熔点为1420℃、氯化锌的熔点为283℃，因此在1000℃左右，被还原的硅以固相晶体(针状、片状和颗粒状)的形态析出后被输送出炉。

锌还原反应的同时产生氯化锌，氯化锌的沸点是732℃，在1000℃左右的氛围中氯化锌呈烟气状态从反应炉中排出，被引入电解系统，冷却至500℃左右时形成导电性良好的熔融态，熔融态氯化锌被引入电解槽，通以2V、5000A的直流电，被电解成液态锌(Zn的熔点为419.5℃)和氯气。液态锌进入蒸发炉，氯气进入储气罐，分别被再次用于还原工艺和精馏工艺。由于几乎没有废弃物排出，因此是一种闭路循环生产系统，这一点大不同于其他化学提纯法，而且锌还原法可以利用现代控制技术实现连续生产，可以说锌还原法是一种低成本、节能环保的高纯度硅生产方法。在不同的温度、气体比例和供气速度等工艺条件下，可以获得针状、颗粒状和粉末状的不同形态的硅产物，锌还原法是在瞬间完成反应的，并且原料的70%～80%生成了太阳级硅，这种高效率是传统的西门子法无法做到的。

目前，锌还原法生产技术需要解决的几个主要问题为：①如何形成自动化连续生产线，自动化连续生产既要保证使反应尽可能彻底又要保证物料流动的连续性。②以何种条件(温度、压力、物流速度)生产出用户所要求的不同形态(针状、片状、颗粒状)的多晶硅。③锌蒸气的蒸发速度不稳定，如何控制蒸发炉的温度和压力，使其蒸发速度稳定可控。④目前全世界没有成熟的$ZnCl_2$电解技术，所谓技术主要是指工艺参数，如温度、压力、电流、密度、电压等。⑤产品性质不同引出的课题，如电解$MgCl_2$时，镁密度小、浮到上层后可设法分离，而锌密度大、沉积在槽底部，如何顺畅地分离和排料。⑥尽管是闭路循环生产工艺，仍然有10%左右的工业残渣需要处理，需要开发工业残渣的高效处理和回收方法。

9.4.4　硅烷法

硅烷实际上是甲硅烷的简称。硅烷易于热分解，在800～900℃下分解即可获得高纯多晶硅，还原能耗较低。另外，甲硅烷易于提纯，在常温下为气体，可以采用吸附提纯方法有效地去除杂质。首先是硅烷的制备。甲硅烷的制备方法有多种，例如，将硅粉与电解镁屑按7∶12的配比，以液氨为媒介，在－33℃左右于反应器内进行反应，生成硅烷气体。生成的硅烷气体，经过回流冷凝器，将氨和氯化镁分离除去，分离后的硅烷气由分子筛(或活性炭、硅胶等)进行吸附以纯化硅烷气体。由于各种金属杂质不能生成类似的氢化物或者其他挥发性化合物，使得在硅烷生成的过程中，粗硅中的杂质先被大量除去。硅烷在常温下为气体，精馏必须在低温或者低温非常压下进行。然后是分解。在热分解炉中，硅烷气体分解即得纯硅和氢气。硅烷的分解温度低，在850℃时即可获得好的多晶结晶，而且硅的吸收率达到90%以上。但在500℃以上甲硅烷就易于分解为非晶硅。非晶硅易于吸附杂质，已达到高纯度的非晶硅也难于保持其纯度，因此在硅烷热分解时不能允许无定型

硅的产生。改进硅烷法的多晶质量，可以使用加氢稀释热分解等技术，甲硅烷分解时多晶硅就沉积在加热到850℃的细硅棒(硅芯)上。硅烷气体为有毒易燃性气体，沸点低，反应设备要密闭，并应有防火、防冻、防爆等安全措施。该方法的缺点是热分解时多晶的结晶状态不如其他方法好，而且易于生成无定型物。

其他化学法制备太阳能级多晶硅的方法有以下两类。①Tokuyama 公司的熔融析出法(Vapor to Liquid Deposition)，该法使用 $SiHC1_3$ 为原料，在桶状反应炉内进行气相反应，直接析出液体状硅。②Wacker 公司和 SGS 公司的改进的沸腾床法进行还原和热分解工艺。

总之，化学法生产多晶硅投资巨大，工艺复杂，污染隐患严重，关键是我国不掌握核心技术，国外技术垄断且技术封锁，严重影响我国太阳电池产业的发展。

习　　题

一、填空题

(1) 无定型二氧化硅为白色固体或粉末，熔点为________，沸点为________。

(2) 金属硅生产的化学反应方程式为____________________。

(3) 矿热炉由________、________、________、________、________、________、________、________、________及其他设备组成。

二、名词解释

化学法太阳电池多晶硅　西门子法制备多晶硅　锌还原法制备多晶硅

硅烷法制备多晶硅

三、问答题

(1) 从材料方面考虑，理想的太阳电池材料有什么要求?

(2) 分析对比太阳电池体材料与薄膜材料的特点。

(3) 列表说明太阳电池的分类及性能对比。

本章参考文献

[1] 2006年中国太阳级硅材料及太阳电池研讨会.

[2] 耿新华. 非晶硅太阳电池[A]. //雷永泉，等. 新能源材料[M]. 天津：天津大学出版社，2000.

[3] M ason, N. B., Bruton, T. M., Balbuena, M. A.. Laser grooved buried grid silicon solar cells—from pilot line to 50 MWp in 10 years[C]. In: Conference Record of PV in Europe, Rome, Italy, 2002. pp. 227 - 229.

[4] M. A. Green. Silicon Solars: Advanced Principles and Practice Bridge Printery. Sydney 1995.

[5] Kimura, K., 1984. Recent developments in polycrystalline silicon solar cells. Tech. Digest of the Int. PVSEC - 1, Kobe, Japan, pp. 37 - 42.

[6] Martin A. Green, Third Generation Photovoltaics Advanced Solar Energy Conversion(2003) Springer - Verlag, 160pp. ISBN: 3 - 540 - 40137 - 7.

[7] 靳瑞敏. 中温制备多晶硅薄膜及相关理论问题的研究[D]. 郑州大学博士毕业论文，2006.

[8] S. Wolf, J. Szlufcik, Y. Delannoy, et al. Solar cells from upgraded metallagical grade(UMG) and plasma - purified UMG multicrystalline silicon substrates[J]. Solar energy materials and solar cell, 2002, 72: 49 - 58.

[9] Y. Sakaguchi, N. Yuge, N. Nakamura, et al. Purification of metallic grade silicon up to solar grade by NEDO melt purification process 14th European photovoltan solar energy.

[10] 张惠国. 改良西门子法生产多晶硅工艺探讨. 2008年中国太阳级硅及光伏发电研讨会.

第10章 物理法太阳电池多晶硅

物理法就是金属硅中的硅元素不参加化学反应，而是用不同的方法分步去除不同的杂质而达到提纯的目的，因为这一方法在很多方面与冶金炉外精炼法的方法类似，所以也称为冶金法。作为太阳电池用硅材料，硅纯度达到 6～7 个 9 就可以满足要求，因此，从降低太阳电池成本的角度，在允许的杂质范围内重点发展成本低廉的提炼方法是未来的发展方向，物理法太阳电池多晶硅就是其中最有潜力的方法之一。

10.1 物理法太阳电池多晶硅简介

物理法于 20 世纪 80 年代在实验室进行试验，但这个方法的硅料完全不能满足半导体的应用需求，在西门子法提纯技术实现商业化之后，就停止了研究。21 世纪初，太阳能的用硅量上涨、超过了半导体用硅，物理法多晶硅的研究又重新开始。

与西门子法相比较，物理法相对耗能少、成本低，可能是未来生产太阳电池用多晶硅理想的方法。目前，进行物理提纯工业硅，制备太阳能电池级硅新工艺研究的国家有日本、中国、挪威、美国等。

对物理法来说，同样以冶金级工业硅为原料，逐步去除杂质，生产多晶硅。因为对太阳电池来说，P、B、C、O、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg、Al 等是要严格控制的元素，所以从工业硅冶炼开始，就要对工艺做适当调整：从原料挑选和工具使用上严格限制上述元素的混入。除对原料的挑选控制外，还要对原料进行处理，例如，高温通氯除去还原剂中的磷和硼等，从二氧化硅中除硼比从硅中除硼更容易，因为硅硼容易形成化合物。再如在冶炼金属硅中加入一些氧化剂，增加磷、硼等非金属元素的氧化和挥发，减少金属硅中磷、硼的含量。

在熔炼过程中应采取一切措施，防止硅液吸收杂质，减少污染，通过各种精炼提纯方法除去金属中的杂质。硅材料中的杂质除来自炉料外，还有设备本身带来的杂质，杂质的来源主要有以下几种途径。①从炉衬中吸收杂质。②从炉气中吸收杂质。③从熔剂和熔炼添加剂中吸收杂质。④从炉料及炉渣中吸收杂质。⑤旧料的多次重熔积累的杂质，其中某一成分或杂质的含量一旦超过有关标准，就会出现废品。⑥石墨电极在消耗的时候，电极里面所含有的杂质也会进入到金属硅产品中。其中，炉衬在用过几炉后，炉壁会形成一层碳化硅和二氧化硅等结成的壳，将炉衬材料与炉料分开，炉衬对硅料的污染将会减少很多。

国内比较好的金属硅厂，可以比较容易地冶炼出 3N 的金属硅，金属杂质能够控制在 100ppm 以内，磷控制在 10ppm 左右，硼控制在 1ppm 以下。

通过冶金硅的冶炼方法和工艺，冶金级硅中的杂质主要是由其冶炼过程中的原料和设备带入的，这些杂质主要有以下几种：一类是以 C、N、H 等为代表的轻元素杂质；另一类是金属杂质，如 Fe、Al、Ca、Cu、Ni 等；还有冶金硅中的非金属化合物，如氧化物、氯化物、硫化物以及硅酸盐等大都独立存在，统称为非金属夹杂物，一般简称为夹杂或夹渣。夹渣的存在形态为不同大小的团块状或粒状，如果夹渣以微粒状弥散分布于金属熔体中，不易去除。这些杂质的存在对半导体工艺和光伏工艺都产生了很大的负面影响。其中，轻元素的含量过大会导致硅片翘曲，并能引入二次缺陷等，而轻元素中的 C 会降低击穿电压、增漏电流。过渡族金属杂质会在 Si 中形成深能级中心或沉淀而影响材料及器件的电学性能。另外，它们还能大幅度降低少数载流子寿命。

10.2　物理法除杂方法

10.2.1　吹气法

向硅水中吹入惰性气体、高纯氧气、氢气、氮气、氩气和水蒸气等。这些气体从硅水中上升，每个小气泡都相当于一个小真空室，气泡中 H、N、CO 的分压接近于零，在上浮过程中与悬浮的夹渣相遇时，夹渣被吸附到气泡表面并被带到熔体液面的熔剂中去。氧气有利于除去金属杂质，氢气和水蒸气有利于除去硼。惰性气体加氧可以进行精炼脱碳，工艺过程中不断变换氩/氧的比例，可以降低碳氧反应中 CO 的分压，在较低温度的条件下，降低碳含量而硅不被氧化。过去，主要使用吹氯来对从矿热炉出来的金属硅进行精炼，但吹氯会引起环境污染，所以除一些特殊用途还在使用外，其他用吹氧替代吹氯。吹氧的效果还可以利用氧气与硅中的铝、钙等金属杂质进一步反应，生成金属氧化物变成气体从硅中逸出。

10.2.2　造渣静置澄清法

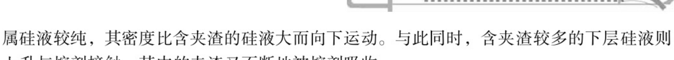
造渣静置澄清法是加入造渣剂，将熔体在精炼温度和熔剂覆盖的条件下保持一段时间，使夹杂物上浮或下沉而去除。

加入金属熔体中的低熔点熔剂，在高温下与非金属夹杂物结合，这种驱动力主要来自于界面能的降低。溶剂的吸附能力取决于其化学组成。溶剂因来源要求无毒、不易与硅反应、易于凝固、上浮，从而被除去。溶剂在使用时应经过加热去除水分。

同时可以在炉外精炼过程中对硅液进行搅拌，使硅液成分和温度均匀化，并能促进反应。硅液在静止状态下，夹杂物靠上浮除去，服从斯托克斯(Stokes)定律，排除速度较慢；搅拌硅液时，夹杂物的除去速度加快。搅拌最好周期性地改变方向和速度，以避免搅拌引起的强制对流，阻止自然对流。硅水每升高一定温度，保温、吹氧，升温时间段应维持低的吹氧压力以保证进气口的畅通，这样反复操作升温至 2000℃。硅水中的非金属杂质将漂浮在硅水的表面，经其他工序除去。

1. 上熔剂法

若夹渣的密度小于硅熔体，它们多聚集于熔池上部及表面，此时应采用上熔剂法。上熔剂法所使用的熔剂在熔炼温度下的密度小于金属液。熔剂加在熔池表面，熔池上层的夹杂与熔剂接触，发生吸附、溶解或化合作用而进入熔剂中。这时，与熔剂接触的一薄层金



属硅液较纯，其密度比含夹渣的硅液大而向下运动。与此同时，含夹渣较多的下层硅液则上升与熔剂接触，其中的夹渣又不断地被熔剂吸收。

2. 下熔剂法

若夹渣的密度大于金属熔体，则多聚集于熔池下部或炉底，且自上而下逐渐增多，此时应采用下熔剂法，又称沉淀熔剂除渣精炼法。下熔剂法所使用的熔剂，在熔炼条件下的密度大于金属液的密度。加入熔池表面后，它们逐渐向炉底下沉。在下沉过程中与夹渣发生吸附、溶解或化合作用，并一起沉至炉底。

3. 全体熔剂法

它是用钟罩或多孔容器将熔剂加入到熔体内部，并随之充分搅拌，使熔剂均匀分布于整个熔池中。熔剂在吸收夹渣的同时，在密度差作用下，轻者上浮，重者下沉。采用密度较小的熔剂时，装料前先将熔剂撒在炉底上，也可以收到同样的除渣效果。全体熔剂法与前两种熔剂法比较，其特点是：增大了夹渣与熔剂的接触机会，有利于吸附、溶解或化合作用的进行，提高除渣提纯效果。造渣剂由一些金属氧化物和盐类组成，造渣剂的成分选择和金属硅中的杂质含量与成分有关。

其中，脱磷剂主要由氧化剂、造渣剂和助熔剂组成，其作用是：在吹氧将冶金硅水中的磷氧化成 P_2O_5之后，造渣剂与 P_2O_5结合成磷酸盐留在脱磷渣中。

目前工业上应用的造渣剂有两类。一类为苏打(即碳酸钠)，它既能氧化磷又能生成磷酸钠留在渣中；在不另加氧化剂时，苏打可直接供氧和造渣，用量一般是每吨冶金硅 30 ~ 60kg，其化学反应式为

$$5Na_2CO_3 + 4P \rightarrow 5Na_2O + 2P_2O_5 + 5C$$

$$3Na_2O + P_2O_5 \rightarrow 3Na_2O \cdot P_2O_5$$

另一类为石灰系脱磷剂，它由氧化钙和氧气将磷氧化成 P_2O_5，再与石灰结合生成磷酸钙留在渣中。石灰系脱磷剂若配以氧化剂或者吹氧气和助熔剂，则可达到很高的脱磷率，同时也有一定的脱硫率。

为了减少硅的氧化，在精炼期间可适当加入 1% ~10% 的碳化硅粒，以控制硅的氧化。工业硅出炉温度约为 1800℃，包内吹氧精炼温度控制在 1600 ~ 1800℃之间，吹气搅拌期间温度控制在 1500 ~ 1700℃之间，扒渣浇注温度控制在 1450 ~ 1500℃之间。另外，对于硅液中大于 15μm 的杂质可以用泡沫陶瓷过滤器去除。泡沫陶瓷材料具有三维网状骨架结构和孔隙率较高等特殊结构，当流体流过泡沫陶瓷时，其具有压力损失较小、表面积较大、流体接触效率高和质量轻等优点。与过去所使用的过滤材料不同，泡沫陶瓷具有制备工艺简单、节省能源、耐高温、不宜污染原料等优点，而且具有较高的过滤效率。

上述方法与工业炼钢的炉外精炼类似，需要在矿热炉旁边设立一个精炼炉，硅水从矿热炉出来以后，直接或间接将硅水注入精炼炉中，通过用感应加热的方法使硅液保持液态。

10.2.3 湿法冶金

湿法冶金指将冶金硅粉碎，浸入酸液(或其他物质溶液)来除去金属硅中的金属杂质。湿法冶金需要把工业硅碾碎成颗粒直径大小适宜的粉末，否则将不易除杂。配制一定浓度的 HCl、

HF、H_2SO_4或其混合物，把多晶硅粉浸在酸液中并使酸液保持在合适的温度，经过一定的时间后滤出，这时工业硅中金属杂质的浓度可降低一至两个数量级。湿法冶炼提纯中硅的颗粒大小、酸的浓度、酸洗处理的温度及处理时间的长短等对杂质的去除有着重要的影响。硅中所含的Fe、Al和Ca杂质比Mg、Ti、Zr和Ni杂质更容易去除。通常只用酸的话，无论是盐酸、硫酸还是硝酸，对铁等金属杂质的去除效果较好，但对于除硼、磷的效果都不明显。

湿法提纯冶金级硅粉生产超冶金级硅的工艺路线具备了以下优点：设备投资少、操作温度低、能耗低、处理量大。因此，国外不少学者在20世纪60～70年代开始对不同来源的冶金级硅进行了酸浸提纯研究，例如，在硫酸、王水、氢氟酸以及其他酸的作用下，采用微波处理。再如采用颗粒尺寸不大于50pm冶金级硅，在75℃的王水中酸浸。

浸出过程要注意以下几个因素，采取适当的措施，例如，当过程属化学反应控制，就适当提高温度和浸出剂的浓度，减小原料的粒径；若属外扩散控制，则除减小粒径外，还应该加强搅拌；若属内扩散控制时，应减小矿粒粒径，并提高温度，必要时利用球磨浸出方法强化浸出。此外，为了强化浸出过程，还可以考虑以下几种强化浸出的一般方法。①对矿物原料进行机械活化预处理，即在机械力的作用下使矿物晶体内部产生各种缺陷，使之处于不稳定的能位较高的状态，相应地增大其化学反应的活性。②超声波活化强化浸出过程，该方法的机理尚在研究中，由于超声波可能造成局部高温和高压(空腔效应)，许多学者认为超声波使水相具有湍流的水力学特性，试验结果表明对浸出过程有较明显的强化作用。③热活化，将矿物原料预加热到高温，然后急冷，也可能提高浸出效率。原理主要是由固相本身的急冷急热而在晶格中产生热应力和缺陷，同时在颗粒中产生裂纹。④辐射线活化，在一定的辐射线照射下，使矿物原料在晶格体中产生各种缺陷，同时也可能使水溶液中某些分子离解为活性较强的原子团或离子团，从而加速反应。⑤催化剂的应用，这主要对有氧化还原反应的浸出过程有强化作用。

也有人采用酸、碱、络合物、离子交换树脂等化学药剂，通过离子交换的方式，对于除去硅中的铝、磷、硼取得了不错的效果。通常粉碎的粒度最小也要在200目到400目之间，这些常温化学方法也只能除去硅粉表面的杂质，对于颗粒内部的杂质基本上作用不大。

10.2.4 物理法真空冶炼

物理法真空冶炼就是在真空条件下进行，经过脱气、分解、挥发和脱氧几个过程达到除杂的效果。在略高于硅熔点(1500℃)的温度时，硅的蒸气压为0.5Pa，而此时蒸气压比硅高的杂质可以从工业硅熔体中逸出进入气相，并由工作气体带出反应炉。由于挥发出来的气体被及时地抽到炉体外面，避免了挥发出来的杂质与硅熔体碰撞而向熔体中扩散，因此这一过程是不可逆的。在真空条件下加热熔融态工业级硅可加强挥发性杂质的挥发效果。真空冶炼可以有效降低硅中的P、Al、Na、Mg、Ca的浓度及S和Cl等挥发性非金属杂质的含量。中频感加热对熔体硅具有很强的电磁搅拌作用，因此可以加速硅熔体内部杂质向蒸发表面迁移，进而加速易挥发性杂质的蒸发速率。但真空冶炼会导致硅的蒸发流失。

加热是通过电磁感应的原理实现的，感应加热是利用电磁感应原理和焦耳-楞次定理将电能转变为热能。当电路围绕的区域内存在交变的磁场时，电路两端就会感应出电动势，如果闭合就会产生感应电流。因为硅是半导体，用电磁炉加热，当温度达到600℃时，电阻迅速下降，由室温的2300Ω变到5Ω，电磁感应的效果才能体现。

当交流电流流过导体时，会在导体中产生感应电流，从而导致电流向导体表面扩散，也就是导体表面的电流密度会大于中心的电流密度，这就是集肤效应。这也就减小了导体的导电截面，从而增加了导体的交流电阻，损耗增大。因为增大电流和提高频率都可以增加发热效果，所以感应电源通常需要输出高频大电流，但是频率越大集肤效应越强，电流越在表面，所以，用于感应加热的电流频率可在 50Hz ~ 100MHz 范围，选择频率的重要依据是加热温度的分布。熔炼工艺要求加热温度均匀，同时考虑功率密度和搅拌力。

在考虑热效率的同时，也要考虑加热时的温度分布。当感应加热圆柱形导体时，由于集肤效应，只有表面会迅速升温，而中心部分则需靠热传导，从表面高温区向内部低温区传导热量。感应频率与炉子容量的关系见表 10-1。

表 10-1 感应频率与炉子容量的关系

感应频率/Hz	50 ~ 60	150 ~ 180	200	1000
炉子容量/t	0.7 ~ 450	0.18 ~ 120	0.04 ~ 22	0.015 ~ 8

电磁加热的频率通常为中频，频率高于 50Hz 低于 20000Hz 的称为中频炉。与电阻、电弧等间接加热方式相比，中频炉具有效率高、加热快、易于控制温度以及保证加热质量等优点。随着制造工艺的不断改进的提高以及使用经验的积累，中频加热装置在各种金属及其合金的熔炼方面，以及在透热、热处理方面都得到了越来越广泛地应用。

感应炉可用沉积方法去除沉重密集型颗粒。经过激烈地搅拌之后，待熔融硅的熔池呈现静止状态时，不溶解的颗粒将沉积到熔池底部。纯净的液态硅被倒出，杂质则被留在炉中。对于颗粒密度大的杂质，如碳化硅和氮化硅颗粒，可采用沉积到池底的方法来去除。去除效率取决于沉积到熔池底的时间和碳化硅的颗粒尺寸，理论计算及试验均表明：沉积 1h 之后，10μm 以下的颗粒只剩下 15%；20μm 以上的颗粒，几乎全部被清除掉。

磷的氧化物在氧化气氛下约 300℃时以 P_5O_{10}(g) 的形式挥发，不过有 C/CO 存在时在更低的温度下反应生成 P_4O_6。这种化合物在 C/CO 存在时可留在炉内直到约 1250℃，这时主要的存在形式为 P_2(g)。P_2(g) 也是磷在 907℃蒸发时的主要存在形式。随还原剂进入工艺的磷基本上都被转化为气态逸出，在工业硅工艺中磷仅以单质杂质存在而并无如 Fe、Mn、Ca 的金属化合物。

在真空条件下，温度升高后，不同元素的蒸气压不同，蒸气压大的元素先挥发掉。磷和硅的蒸气压比在 1500K、1600K、1700K、1800K、2000K 的不同温度时，分别是 10.96、10.22、9.57、8.99、8.01。这样，在真空室中，控制好温度和气压，可以使磷蒸发去除。当然，在这一过程中硅也有一定程度的挥发损失。对于硼，可以用气体吹洗法去除，即在熔融硅的熔池底部吹入氩气气泡或水蒸气气泡去除，气体可以通过位于炉底的多孔塞引入。真空度越高，去除效果越好；真空的时间越长，去除效果越好。但真空度过高、时间过长，使成本加大，各个厂家根据自己的具体情况摸索出适合自己的工艺参数。

10.2.5 多晶硅铸锭

工业级硅中的大多数金属杂质经过氧化精炼、造渣处理等仍不能有效地去除，但是硅具有可以用来进行有效除杂的物理性质，即分凝除杂。多数杂质在固态硅中的溶解度很低，在液态硅中的溶解度却较高，利用这种性质可以对熔融态硅进一步提纯，由于定向凝固可以较好地控

制固液界面的移动以及固液界面的形状，因此在硅的分凝提纯中多采用定向凝固法。工业硅中B、P、C、Al及Cu的分凝系数较高，分别为0.5、0.35、0.05、2.8×10^{-3}及8×10^{-4}，不适合分凝精炼去除，其余的杂质都可采用此法进行除杂。

铸造多晶硅主要有两种工艺，一种是浇铸法，即在一个坩埚内将硅原料熔化，然后浇铸在另一个经过预热的坩埚内冷却，通过控制冷却速率，采用定向凝固技术制备大晶粒度铸造多晶硅。其中，熔炼是在一个石英砂炉衬的感应炉中的预备坩埚内进行，熔融的硅液浇入凝固坩埚中，它放在一个升降台上，周围使用电阻加热。通过控制电阻加热源，使得凝固坩埚底部温度最低，从而硅熔体在凝固坩埚底部开始逐渐结晶，同时控制固液界面的温度梯度，使固液界面平行上升。由于熔化和结晶不在一个坩埚中发生，这种方法能实现半连续化生产，其熔化、结晶、冷却分别位于不同的地方，可以有效提高生产效率，降低能源消耗。但熔融和结晶使用不同的坩埚，会导致二次污染，此外因为有坩埚翻转机构及引锭机构，使得其结构相对较复杂。另一种是直接熔融定向凝固法，简称直熔法，即在坩埚里直接将多晶硅熔化，然后通过坩埚底部的热交换等方式，使熔体冷却，采用定向凝固技术制造多晶硅。在定向凝固过程中，受分凝效应的影响，杂质元素会逐步富集到铸锭顶部。定向凝固提纯工艺要求尽可能增大界面温度梯度，减缓凝固速率，它可以使工业硅中的金属杂质含量降低两个数量级以上。采用直熔法生长的多晶硅的质量较好，它可以通过控制垂直方向的温度梯度，使固液界面尽量平直，有利于生长取向较好的柱状多晶硅晶锭。这种技术所需的人工少，晶体生长过程易控制、易自动化，而且晶体生长完成后，一直保持在高温，对多晶硅体进行了原位热处理，导致体内热应力的降低，最终使晶体内的位错密度降低。在铸造多晶硅生长时，要解决的主要问题包括尽量均匀的固液界面温度，尽量小的热应力，尽量大的晶粒，尽可能少的来自于坩埚的污染。因为洁净晶界对少数载流子的寿命并无影响或只有很微小的影响，而高密度位错对材料光电转换是特别有害的，尤其是当位错上沉积了金属杂质和氧沉淀的，更增加了位错的少子复合能力。特别是金属和氧都易在位错偏聚，在多晶硅高密度位错区，金属杂质的团聚会引起很高的少子复合。

1. *去杂原理*

由两种或两种以上元素构成的固溶体，在高温熔化后，随着温度的降低将重新结晶，形成固溶体。在再结晶过程中，浓度低的元素和浓度高的元素晶体在溶体中的浓度是不同的，在固溶体结晶时，如果固相和液相接近平衡状态，即以无限缓慢的速度从熔体中凝固出固体，固相中某杂质的浓度为C_s，液相中该杂质的浓度为C_l，那么，两者的比值(k_0)称为该杂质在此晶体中的平衡分凝系数。不同金属杂质的分凝系数不同，金属杂质的平衡分凝系数，越小越容易去除。

实际上，要达到平衡是很困难的，固体中的平衡主要靠原子的扩散完成，液体中的平衡主要靠原子的扩散和对流完成，只要达到相对稳定已经比较理想了。硅中金属杂质铁、钛、铜的平衡分凝系数很小，分别为6.4×10^{-24}、2×10^{-24}、8×10^{-24}，通过定向凝固法可以很好地去除；而氧、磷、硼、碳的平衡分凝系数很大，分别为0.5、0.35、0.8、0.7，用这种方法比较难以去除。

在实际晶体生长时，不可能达到平衡状态，也就是说固体不可能以无限缓慢的速度从熔体中析出，因此，熔体中的杂质不是均匀分布。对于$k<1$的杂质，由于$C_s<C_l$，晶体



凝固时有较多的杂质从固液界面被排进熔体，如果杂质熔体中扩散的速度低于晶体凝固的速度，那么，在固液界面熔体一侧会出现杂质的堆积，形成一层杂质富集层。固液界面处固体中杂质浓度 C_s 和液体中杂质浓度 C_l 的比值，称为有效分凝系数 k_e [2]。

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-RB/D}}$$

表10-2 硅中主要金属杂质的有效分凝系数

杂质	k_0	D/cm^2s^{-1}	R/ms^{-1}	k_e
Fe	6.40×10^{-6}	1.6×10^{-10}	1.33×10^{-5}	7.599×10^{-5}
Al	2.80×10^{-3}	6.2×10^{-10}	1.33×10^{-5}	5.324×10^{-3}
Ca	8.00×10^{-3}	1.2×10^{-10}	1.33×10^{-5}	1.844×10^{-1}
Ti	2.00×10^{-6}	1.6×10^{-10}	1.6×10^{-10}	2.362×10^{-5}
Cu	8.00×10^{-4}	2.3×10^{-6}	1.33×10^{-5}	8.001×10^{-4}

从表10-2可以看出，金属杂质的有效分凝系数都很小，可以有效去除。

2. 铸锭晶体的生长工艺

1）装料

将装有涂层的石英坩埚放置在热交换台上，放入适量的硅原料，然后安装加热设备、隔热设备和炉罩，将炉内抽真空，使炉内压力降至0.05~0.1mbar并保持真空。通入氩气作为保护气，使炉内压力基本维持在400~600mbar之间。

2）加热

利用石墨加热器给炉体加热，首先使石墨部件（包括加热器、坩埚板、热交换台等）、隔热层、硅材料等表面吸附的湿气蒸发，然后缓慢开始熔化。熔化过程中温度一直保持在1500℃左右，该过程约需要4~5h。

3）化料

通入氩气作为保护气，使炉内压力基本维持在400~600mbar左右。逐渐增加热功率，使石英坩埚内的温度达到1500℃左右，硅原料开始熔化。熔化过程中温度一直保持在1500℃左右，直至化料结束，该过程约需要9~11h。

4）晶体生长

硅原料熔化结束后，降低加热功率，使石英坩埚的温度降至1420~1440℃之间。然后石英坩埚逐渐向下移动，缓慢脱离加热区；或者隔热装置上升，使得石英坩埚与周围环境进行热交换；同时，冷却板通水，使熔体的温度自底部开始降低，这样在结晶过程中液固界面形成比较稳定的温度梯度，通过定向凝固块将硅料结晶时释放的热量辐射到下炉腔内壁上，使硅料中形成一个竖直温度梯度，有利于晶体的生长。其特点是液相温度梯度接近常数，生长速度受工作台下移速度及冷却水流量的控制趋近于常数，生长速度可以调节。

使固液界面始终基本保持在同一水平面上，晶体硅首先在底部形成，并呈柱状向上生长，直至生长完成，晶体结晶的速度约为 $1cm \cdot h^{-1}$，约 $10kg \cdot h^{-1}$；该过程约需要20~22h。晶体生长的过程中，生长系统必须很好地隔热，以便保持熔区温度的均匀性，没有较大的温度梯度出现；同时，保证在晶体部分凝固、熔体体积减小后，温度没有变化。这样可以避免多晶硅中的热应力过大，导致更多体内位错生长，甚至导致晶锭的破裂。晶体

生长的过程中，需要有特殊的热场设计，使得硅熔体在凝固时，自底部开始到上部结束，使其固液界面始终保持与水平面平行，这就是平面固液界面凝固技术。

5）退火

晶体生长完成后，由于晶体底部和上部存在较大的温度梯度，因此，晶锭中可能存在热应力，在硅片加工和电池制备过程中容易造成硅片碎裂。所以，晶体生长完成后，晶锭要保持在熔点附近2～4h，使晶锭温度均匀，以减少热应力。

6）冷却

晶锭在炉内退火后，关闭加热功率，提升隔热装置或者完全下降晶锭，炉内通入大流量氩气，使晶体温度逐渐降低至室温附近；同时，炉内气压逐渐上升，直至达到大气压，最后去除晶锭，该过程约需要10h。通常晶体的生长速率越快，劳动生产率越高，但其温度梯度也越大，最终导致热应力过大，而高的热应力会导致高密度的位错，严重影响材料的质量。因此，在铸造多晶硅晶体生长时，要解决的主要问题包括尽量均匀的固液界面温度，尽量小的热应力，尽量大的晶粒，尽可能少的来自于坩埚的污染。而且晶锭的大小也与晶体的冷却速率有关：晶体冷却得快，温度梯度大；晶体形核的速率快，晶粒多而小。

3. 晶体多晶硅的成品外形特征

铸造多晶硅制备完成后，是一个方形的铸锭。由于晶体生长时的热量散发问题，多晶硅的高度很难增高，所以，增高多晶硅的体积和重量的主要方法是增加它的边长。但是，边长尺寸的增加也不是无限的，石墨加热器及其他石墨器件需要周期性地更换，晶锭的尺寸越大，更换的成本越高。通常高质量的多晶硅应该没有裂纹、孔洞等宏观缺陷，晶锭表面要平整。在正面观看，铸造多晶硅呈多晶状态，晶界和晶粒清晰可见，从侧面观看，晶粒呈柱状生长，其主要晶粒自底部向上部几乎垂直于水平地面生长。

4. 铸锭法中需要解决的主要问题

1）坩埚的材质

在制备铸造多晶硅时，在原材料熔化、晶体硅结晶过程中，硅熔体和石英坩埚长时间接触，会产生粘滞作用。由于两者的热膨胀系数不同，硅固化时体积增加9%，在晶体冷却时很可能造成晶体硅或石英坩埚破裂；同时，熔化硅几乎能与所有材料起化学反应，因而坩埚对硅料的污染必须控制在太阳电池级硅所允许的限度以内。由于硅熔体和石英坩埚长时间接触，与制备直拉单晶硅一样，会造成石英坩埚的腐蚀，使得多晶硅中的氧浓度升高。为了解决上述问题，有人提出以下几种解决方法。①采用高纯坩埚。例如，使用4N级高纯Si坩埚或高纯Si_3N_4坩埚代替原有的石英石墨坩埚，这些高纯坩埚不仅杂质含量少，耐高温，并且不易与熔融硅发生化学反应。②不使用坩埚或不接触坩埚。可以采用区域悬浮熔炼法，利用高频电磁场的托浮作用，使硅在熔化和生长过程中不使用坩埚；或者采用冷坩埚感应熔炼法，使材料与坩埚不接触，坩埚不磨损，可以连续铸造，降低杂质的沾渗。③坩埚内壁使用涂层隔离硅料。选择耐高温、化学稳定性好、抗杂质扩散能力强的材料在石英或石墨坩埚内壁处制备一层涂层，使熔炼过程中坩埚与熔硅隔离不发生反应，且减少坩埚中的杂质向熔硅内扩散，既可以有效地降低来自坩锅的杂质沾污，同时也降低了凝固时产生的应力。工艺上一般选用四氮化三硅或氧化硅、氮化硅等材料作为涂层，附加



在石英坩埚的内壁，从而隔离了硅熔体和石英坩埚的直接接触，不仅能够解决粘滞问题，而且可以降低多晶硅中氧、碳杂质的浓度；进一步，利用四氮化三硅涂层，还使石英坩埚可能得到重复使用，达到降低生产成本的目的。

2）晶体结构

用调整热场等方法控制晶体结构，以生长出大小适当（数毫米）的具有单向性的晶粒，并尽量减少晶体中的缺陷，这样才有可能制成效率较高的电池。因此，柱状结晶是人们希望的情况。

在结晶时，生长方向与散热方向平行。因此，在单向导热和凝固条件下，温度梯度大，凝固速度较小，容易形成柱状结晶。对流的温度起伏，会使晶体脱落以及游离，影响柱晶的形成，施加不太强的稳定磁场或沿着一个方向稳定运动，可以阻止晶体脱落以及游离，故容易得到柱状结晶。采用定向凝固法可以获得完整的柱状结晶组织，关键是保证单向导热，保持较大的温度梯度和较小的凝固速度。这个温度梯度使坩埚内的硅液从底部开始凝固，从熔体底部向顶部生长。硅料凝固后，硅锭经过退火、冷却后出炉，完成整个铸锭过程。

5. 晶硅铸锭炉

1）多晶硅铸锭炉的结构组成

多晶硅铸锭炉主要由石墨加热器、隔热层、坩埚和硅料等组成。多晶硅的工艺生产过程主要是温度控制，因此，多晶硅铸锭炉加热系统的结构设计非常重要。加热的方式分为感应加热和辐射加热。感应加热时，磁场感应是贯穿硅料进行加热，并且有搅拌作用，但在硅料内部很难形成稳定的温度梯度；然后采用辐射加热，辐射加热可以对结晶过程的热量传递进行精确控制，易于在坩埚内部形成垂直的温度梯度。一般铸锭炉优先采用辐射加热的方式。

多晶硅铸锭炉加热器的加热能力必须超过1650℃，同时材料不能和硅材料反应，不对硅料造成污染，或者对硅料造成的污染在容忍的范围内，并且能在真空及惰性气氛中长期使用。符合使用条件，可供选择的加热器有金属钨、钼和非金属石墨等。由于钨、钼价格昂贵，加工困难，而石墨来源广泛，可加工成各种形状，另外，石墨具有热惯性小、可以快速加热，耐高温、耐热冲击性好，辐射面积大、加热效率高，且基本性能稳定等特点，因此一般采用高纯石墨作为加热材料。多晶硅生产场景和多晶硅产品分别如图10.1和图10.2所示。



图10.1　多晶硅生产场景[2]



图10.2　多晶硅产品[2]

2）隔热材料的设计要求

①设备的升温速度尽可能快，隔热效果好。②炉内隔热材料的放气量尽可能少，缩短真空排气的时间。③隔热层的质量要尽可能轻，减少惯性，减少影响控制精度和硅料温度梯度的形成。总之，对于隔热材料的选择要求为耐高温、密度低、导热小、蓄热少、隔热好、放气量少、质量轻、膨胀系数小，在众多的耐火保温材料中，以高纯碳毡最为理想。

另外，减少杂质污染的途径为：①选用化学性能稳定的耐火材料；②与硅料接触的工具尽可能不带入杂质，或用涂料保护好；③及时对熔炉进行必要的清洗处理；④加强炉料管理，杜绝混料现象等。

3）国内中频多晶硅铸锭炉[3]

北京某公司铸造研究所的150kg中频多晶硅铸锭炉的主要特点是如下。①产出铸锭尺寸：400mm×400mm×400mm；②升温速度：160kW大功率中频加热；③操作、运行：PLC编程控制，操作和监视在触摸屏上完成；④真空度：该炉的真空度可达3Pa；⑤工作温度：该炉的工作温度可达1450℃以上；⑥坩锅最大行程：425mm；⑦加热区几何尺寸：700mm×700mm×600mm；⑧结晶区几何尺寸：700mm×700mm×450mm；⑨炉壳几何尺寸：直径1500mm，高1700mm；⑩下炉盖行程：1000mm；⑪定向凝固速度：1.35～133mm·h^{-1}。另外，系统具有抽真空系统和氩气保护系统。

近年来，铸锭工艺主要朝大锭的方向发展。大型铸锭炉多采用中频加热，以适应大形硅锭及工业化规模。与此同时，硅锭质量也得到明显的改进，经过工艺优化和坩埚材质的改进，使缺陷及杂质氧、碳含量减少。在晶体生长中固液界面的形状会影响晶粒结构的均匀性与材料的电性能，一般而言，水平形状的固液界面较好。由于硅锭整体质量的提高，使硅锭的可利用率得到明显提高。由于铸锭中采用低成本的坩埚及脱模涂料，对硅锭的材质仍会造成影响。近年来电磁法(EMC)被用来进行铸锭试验，方法是投炉硅料从上部连续加到熔融硅处，而熔融硅与无底的冷坩埚通过电磁力保持接触，同时固化的硅被连续地向下拉。冷坩埚用水冷的铜涡形成。

10.2.6 直拉单晶法

1. 直拉单晶硅工艺

首先把硅料放在石英坩埚中加热熔化，然后把籽晶放于熔硅中，待籽晶周围的熔液冷却后，硅晶体就会依附在籽晶上。在温度和拉速达到要求后把晶体向上提拉。在晶体提拉到预定要求后，会把尾部拉制成锥形，这样一支完整的单晶就形成了。因为要经过一个固液界面的过程，相当于一个定向凝固过程，所以也是一个提纯过程。

具体方法是将原料装在坩埚内加热熔化。将一个切成特定晶向的细单晶(称为籽晶)的端部，浸入熔体并使其略有熔化。然后，控制温度，缓慢地将籽晶垂直提升，拉出的液体固化为单晶。调节加热功率就可以得到所需直径的单晶棒图10.3所示。直拉法晶体生长设备的炉体，一般由金属(如不锈钢)制成。利用籽晶杆和坩埚杆分别夹持籽晶和支承坩埚，并能旋转和上下移动，坩埚一般用电阻或高频感应加热。炉内气氛可以是惰性气体也可以是真空。

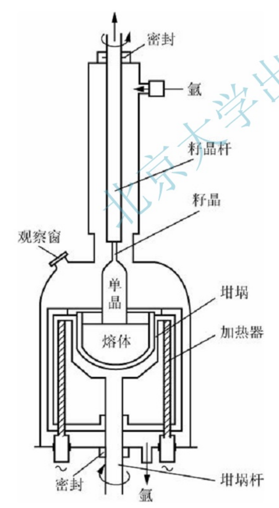


图10.3 直拉法工艺示意图[3]

具体有以下几个阶段。

（1）引晶：通过电阻加热，将装在石英坩埚中的多晶硅熔化，并保持略高于硅熔点的温度，将籽晶浸入熔体，然后以一定速度向上提拉籽晶并同时旋转引出晶体。

（2）缩颈：生长一定长度的缩小的细长颈的晶体，以防止籽晶中的位错延伸到晶体中。

（3）放肩：将晶体控制到所需直径。

（4）等径生长：根据熔体和单晶炉的情况，控制晶体等径生长到所需长度。

（5）收尾：直径逐渐缩小，离开熔体。

（6）降温：降低温度，取出晶体，待后续加工。

图 10.4 给出了引晶、缩颈、放肩、等径生长、收尾、降温共 6 个过程的内部图片。

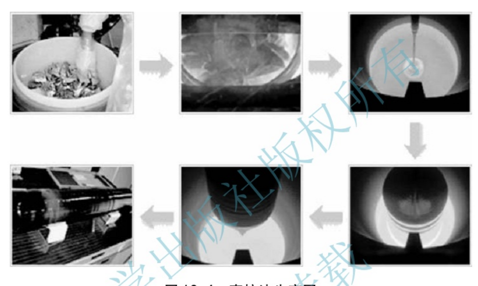


图 10.4　直拉法生产图

2. 直拉法的几个基本问题

1）最大生长速度

晶体生长的最大速度与晶体中的纵向温度梯度、晶体的热导率、晶体密度等有关。提高晶体中的温度梯度，可以提高晶体生长速度；但温度梯度太大，将在晶体中产生较大的热应力，会导致位错等晶体缺陷的形成，甚至会使晶体产生裂纹。为了降低位错密度，晶体实际的生长速度往往低于最大生长速度。

2）熔体中的对流

以相反方向旋转的晶体(顺时针)和坩埚所产生的强制对流是由离心力和向心力、最终由熔体表面张力梯度所驱动的。所生长的晶体的直径越大(坩锅越大)，对流就越强烈，会造成熔体中温度波动和晶体局部回熔，从而导致晶体中的杂质分布不均匀等。实际生产中，晶体的转动速度一般比坩锅快 1 ~3 倍，晶体和坩锅彼此的相互反向运动导致熔体中心区与外围区发生相对运动，有利于在固液界面下方形成一个相对稳定的区域，有利于晶体的稳定生长。

3）生长界面形状(固液界面)

固液界面形状对单晶的均匀性、完整性有重要影响，正常情况下，固液界面的宏观形状应该与热场所确定的熔体等温面相吻合。在引晶、放肩阶段，固液界面凸向熔体，单晶等径生长后，界面先变平后再凹向熔体。通过调整拉晶速度、晶体转动速度和坩埚转动速度就可以调整固液界面形状。

4）生长过程中各阶段生长条件的差异

直拉法的引晶阶段的熔体高度最高，裸露坩埚壁的高度最小，直到晶体生长过程的收尾阶段，裸露坩埚壁的高度不断增大，这样造成生长条件不断变化（熔体的对流、热传输、固液界面形状等），即整个晶锭从头到尾经历不同的热历史：头部受热时间最长，尾部最短，这样会造成晶体轴向、径向杂质分布不均匀。

这种方法的优点是晶体被拉出液面不与器壁接触，不受容器限制，因此晶体中应力小，同时又能防止器壁沾污或接触可能引起的结晶方向杂乱。直拉法同样是以定向的籽晶为生长晶核，因而可以得到有一定晶向生长的结晶体。直拉法制成的结晶体晶向比浇铸法的多晶好，但生长速率低，相对成本也高。

3. 直拉法的技术改进

1）磁控直拉技术

在直拉法中，氧含量及其分布是非常重要而又难于控制的参数，主要是熔体中的热对流加剧了熔融硅与石英坩锅的作用，即坩锅中的 O_2、B、Al 等杂质易于进入熔体和晶体。热对流还会引起熔体中的温度波动，导致晶体中形成杂质条纹和旋涡缺陷。硅熔体都是良导体，对熔体施加磁场，熔体会受到与其运动方向相反的洛伦兹力作用，可以阻碍熔体中的对流，这相当于增大了熔体中的粘滞性。在生产中通常采用水平磁场、垂直磁场等技术。磁控直拉技术与直拉法相比，所具有的优点在于减少了熔体中的温度波动。一般直拉法中固液界面附近熔体中的温度波动达10℃以上，而施加0.2T的磁场，其温度波动小于1℃。这样可明显提高晶体中杂质分布的均匀性，晶体的径向电阻分布均匀性也可以得到提高；还可以降低单晶中的缺陷密度，减少杂质的进入，提高晶体的纯度。这是由于在磁场作用下，熔融硅与坩锅的作用减弱，使坩锅中的杂质较少进入熔体和晶体。将磁场强度与晶体转动、坩锅转动等工艺参数结合起来，可有效地控制晶体中氧浓度的变化；由于磁粘滞性，使扩散层厚度增大，可提高杂质纵向分布均匀性，有利于提高生产率。采用磁控直拉技术，如用水平磁场，当生长速度为一般直拉法的两倍时，仍可得到质量较高的晶体。

2）连续生长技术

为了提高生产效率，节约石英坩埚，发展了连续直拉生长技术，主要是重新装料和连续加料两种技术。①重新装料直拉生长技术：可节约大量时间（生长完毕后的降温、开炉、装炉等），一个坩埚可用多次。②连续加料直拉生长技术：除了具有重新装料的优点外，还可保持整个生长过程中熔体的体积恒定，提供基本稳定的生长条件，因而可得到电阻率纵向分布均匀的单晶。连续加料直拉生长技术有两种加料法：连续固体送料和连续液体送料法。

10.2.7 电子束真空熔炼

电子束真容熔炼就是利用电子束的巨大局部能量（$10^3 \sim 10^6 W \cdot cm^{-3}$）使蒸气压高于硅（1700K 硅的蒸气压为0.0689Pa）的杂质（如磷和铝）挥发。另外，局部过热可以去除氧化物。

直拉法本是生产单晶硅棒的方法，但是因为这个过程同时具有提纯功能，其提纯原理与铸造多晶硅的提纯原理相同，所以直拉单晶法可以用于提纯。

电子束熔炉的基本原理是：在高压静电场中将高速电子束轰击到被熔炼的金属上，高速电子束的动能转变为热能从而达到熔炼铸锭的目的。在高真空环境中的高压电场下，阴极被加热到足以使自由电子发射的温度后，就在阴极表面的空间形成电子云。在加速电压的作用

下，这些电子以极高的速度向阳极运动，通过聚焦、偏转使电子成束，准确地轰击到炉料和熔池表面，使其熔化，并冷却形成晶体材料。理论计算和实践证明：在电子束熔炼炉使用电压范围内，引起X射线放射的损失最大不超过0.5%，二次发射引起的损失也很小。

总之，电子束从电场获得的能量几乎全被转换成热能。在电子束的加速电压范围内，电子在电场作用下的运动速度与电压的平方根成正比。电子束熔炼一般在水冷铜坩埚内进行，铸锭结晶的特点是顺序凝固。

10.2.8 等离子感应熔炼

1. 等离子感应电炉熔炼方法

等离子感应炉是普通感应电炉和等离子弧加热装置的组合，它避免了普通感应炉的冷渣和无保护气氛的缺点，从而显著地提高了感应炉的提纯能力。等离子体熔炼可以灵活地改变工作气体，因此在熔炼的同时可以通入保护气体和反应气体达到去除C、B元素的目的。欧洲在ARTIST项目中采用等离子体熔炼来提纯冶金级硅，该技术以纯度较高的冶金硅为原料，在等离子枪和中频电磁感应热装置的共同加热下使硅料熔化。在等离子枪发射等离子体的加热条件下，以惰性气体为载体通入H_2、O_2等反应气体与硅熔体表面的B、C等非金属杂质发生反应，生成BH、BOH、BO、CO等气体，被抽真空系统排出。坩埚外布置中频感应线圈，在感应加热的同时，对硅熔体产生电磁搅拌，提高反应速率，加快生成气体的排出。对于多晶硅，不同的杂质元素可通入相应的反应气体达到除杂的目的，但是气体中的主要元素都是H和O。

这种方法国外于20世纪60代开始研制，到20世纪70年代建成容量为2吨的等离子感应炉。加热通常都采用专门的等离子弧加热枪体作为热源。在这些枪体中，靠热壁、气流或水流以及磁场对等离子弧进行压缩，从而获得具有很高的温度和很高的能量密度的压缩电弧，其弧心温度通常都在1000K以上，最高甚至可达到3000K(一般自由电弧的弧心温度通常为5000~6000K)以上。枪体采用钨或者钨合金作为电极，枪体和喷嘴均采用循环水冷却。处于枪体下部的喷嘴对电弧存在壁压缩效应，而流过喷嘴与钨极之间的气体则产生热压缩效应，这样所形成的等离子弧具有很高的温度和能量密度。由于熔炼所需要的能量很大，电弧电流通常都比较大，经常可以达到几千安培。等离子电弧炉的炉体下部安装导电所需要的石墨电极(或水冷铜电极)，在熔炼过程中与等离子弧枪体之间形成转移弧。当所熔炼的材料为非金属材料时，即使炉料不导电，也可以直接采用非转移弧进行熔炼。熔炼过程中，通常需要通入氩气作为保护气体，为此，为了保证炉内气氛的稳定，通常需要采用密封的炉膛。另外，因等离子弧提供的热量不均匀，容易出现炉内加热不均匀的现象，所以在炉子的底部安装了通电绕组，绕组所产生的磁场与通过炉池的电流所造成的磁场相互作用，使硅液运动。

2. 等离子感应炉装置组成

1）感应线圈和坩埚

等离子感应炉的感应线圈包括加热线圈和搅拌线圈。小容量炉子只有加热线圈，大容量炉子除加热线圈外还配有搅拌线圈。感应线圈的结构形式和普通感应炉的相同。

2）炉盖

等离子感应炉的炉盖是双层钢板结构，通水冷却，内衬耐火材料。在炉盖的中央开有一个孔，供等离子枪体伸入炉内，枪体与炉盖之间的间隙，用耐热的石棉制品密封。为了

观察炉内的情况，还在炉盖上安装有闪频观察装置或带刷的石英玻璃观察窗。炉盖和炉体的接触部分通有冷却水，中间装有密封圈，以免大气渗入炉内。

3）炉壳

炉壳的结构分半封闭式和全封闭式两种。半封闭式炉壳仅使坩埚以上的部位封闭，这种炉壳结构简单，但是坩埚渣线以上部分容易产生裂纹，影响密封性。大多数小型试验用炉采用这种炉壳。全封闭式炉壳，将坩埚、感应线圈全部封闭在炉壳内。这种全封闭式炉壳具有密封性良好、容易控制炉内压强以及精炼效果好等优点。但是，这种炉壳结构比较复杂，需特别注意解决水、电引进处和炉壳的绝缘，以及感应线圈周围磁场对炉壳的作用等问题。

4）等离子枪升降装置

等离子枪枪体的升降通常采用液压驱动，以保证枪体的升降稳定。利用等离子电弧使硅熔化，因为是局部加热，不均匀，所以加上电磁感应线圈。这样，双加热系统加热均匀，加热效率高。电磁搅拌使熔化液流动，有利于杂质的上浮。工作过程中可以灵活地改变环境气体氛围，使用氧化、还原和中性保护气体去除杂质，例如，通入氧气或氢气可以去除碳和硼，其中，硼以 BHO、BH 的形式挥发排除。在氩气中熔化后用等离子焊枪去除硼。

其工作原理如下：由后枪体输入主气（氢气）和大流量的次级气（氮气），经气体旋流环作用，通过拉伐尔管型的二次喷嘴射出，钨棒接负极，引弧时一次喷嘴接正极，在主气中经高频引弧，正极接二次喷嘴，即在二次喷嘴内壁间产生电弧，在旋转的次级气的强烈作用下，电弧被压缩在喷嘴中心并被拉长至喷嘴外缘，形成弧压高达几百伏的扩展型等离子弧，大功率的扩展弧有效地加热液体硅，使硼电离去除。其中，等离子枪的性能是设计的重点。

5）等离子弧喷枪[4]

喷枪总体结构的设计要保证喷枪在大功率下长期稳定运行，喷枪的冷却效果要好。否则，喷嘴易烧损。喷嘴和阴极的安装同心度要高，安装间隙要严格控制，否则易引起喷嘴的烧损。若阴极为固定式，则要靠整个零件的装配尺寸链来保证它们之间的间隙；喷嘴设计要合理、加工方便、使用寿命长。绝缘性能要可靠，特别在正、负极间要有良好的绝缘性能。整个喷枪的密封性能要好，工作中不漏水、不漏气。

要实现大功率等离子体，必须提高输入功率，使输入喷枪的电能绝大部分转变为热能，等离子弧的热焙值取决于喷枪的输入功率、工作气体流量和喷枪的热效率。当功率选定后，可通过提高等离子弧电压，降低电流来保证喷枪的热效率和等离子弧的热焙值。由于存在极限工作电压和极限工作电流，超过该极限，则出现烧坏喷嘴、电极的现象。大功率超音速等离子弧喷涂不同于通常的等离子弧喷涂，它是利用转移弧与高速气流相混合时出现的扩展弧现象，采用拉伐尔管型的二次喷嘴，使等离子弧得到进一步压缩，得到稳定集聚的高热烙、超高速的等离子焰流。

10.2.9 磁场去除法

磁场去除法就是利用电磁场的作用使杂质（主要是非金属）分离出去的方法[5]。

1. 恒稳磁场法

液态硅置于均匀磁场中，电磁场感应强度 B 作用于平面方向向外，在与磁场垂直的方向上通入电流，如图 10.5 所示，电流密度为 J，从左向右，洛伦兹力是 J 和 B 的矢量积，从上向下金属液中存在的非金属夹杂物上有一个与洛伦兹力相反的力，使夹杂物向上运

动，这使得较小的颗粒产生迁移运动，从熔体中分离出来。

必须指出，在大的熔体中产生大的分离力强度是很困难的，主要是难于产生很强的均匀磁场。当杂物的尺寸小于50μm时，分离的效率相当低，这是电磁净化没有得到实际应用的原因。使用现代超导技术产生的磁场可大大改进分离效率，可分离尺寸更小的夹杂物，关键问题是大体积内电磁力分布的均匀性。如果力场不均匀，则电磁力驱动熔体产生不规则运动，出现涡流，于是产生不可控制状况，分离效率下降，甚至产生搅拌作用。

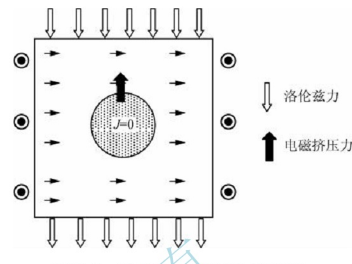


图 10.5　电磁场的作用分离杂质示意图

2. *交变磁场法*

将硅液置于交变磁场中，则在金属中感生出频率与交变磁场一致的涡电流。涡电流与感生磁场相互作用而产生指向中心的电磁力，由于硅液中非金属夹杂物的导电率远小于金属液，夹杂物中的感生电流接近于零，本身不受电磁力的作用；金属液受到的向心力使夹杂物受到方向相反的反作用力，也称为电磁挤压力。夹杂物向逆电磁力方向的外部运动，偏聚于外侧的容器壁附近，与金属液分离，中心处的金属得到净化。交变磁场法最大的优点是无须另设回路来导通外加电流或感生电流，不产生电极污染，磁感应强度大小调节方便。交变电流与感生磁场强度的关系为

$$B_e = \mu NI/L$$

式中：B_e 为有效磁感应强度；μ 为熔体的导磁率；N 为线圈匝数；I 为外加交变电流；L 为线圈长度。

由于感生电流的集肤效应，在熔体内不同径向位置上感生电流的密度是不同的。外侧的感生电流密度大，电磁挤压力大，夹杂物向外移动的速度快，中心处的电磁挤压力小，夹杂物的移动速度慢。集肤层的厚度与频率有关，频率越高，集肤层厚度越小，磁场的透入深度越小，电磁挤压力不均匀，影响净化效果。而且在感应线圈的长度方向，磁感应强度也不同，两端的磁感应强度弱，中间强，感应线圈越短，磁感应强度越不均匀。

当熔体的体积较大时，熔体内的电磁挤压力越不均匀，甚至会导致熔体的不规则运动，形成搅拌作用。目前研究所用的净化装置的熔体体积很小，分离器管径只有几毫米，集肤层厚度与熔体的直径差较小，集肤效应尚不明显。实验表明，当分离器的管径大于集肤层厚度的3倍时，分离效率迅速降低，分离器管径太大会使夹杂物颗粒运动距离增大，并且会影响熔体的流动状态。而管径太小则容易造成夹杂物的淤积，使分离效率降低。

3. *行波磁场法*

行波磁场类似于展开的三相异步电动机定子，产生的行波磁场在液态金属中感生出感生电流，在行波方向对液态金属产生推动力。当金属液流通管道与行波方向垂直时，在行波磁场感生电磁力的作用下，金属液中的夹杂物向电磁力的反方向移动至管壁。采用行波磁场可以实现熔体的连续净化。

4. 旋转磁场分离法

利用旋转磁场分离杂质与旋转磁场电磁搅拌没有本质区别，在桶形容器的外侧安装旋转电磁搅拌器，旋转磁场电磁力引起液体旋转产生离心力，由于杂质与金属的密度差使其分离。旋转磁场分离不是靠电磁感应产生的挤压力，而主要是靠电磁搅拌产生的离心力，其分离效率取决于夹杂物的颗粒尺寸和与金属熔体的密度差。该方法的优点是无接触污染、可连续净化处理、杂质容易清除，已经在连续铸钢中使用，效果良好，是所有净化方法中最具实用性的方法之一。电磁感应式分离要求夹杂物的电导率远低于金属液本身的电导率，而电磁离心分离则要求夹杂物的密度远低于金属液本身的密度。

5. 光量子电离去除法

光量子电离去除法就是利用光的量子作用使杂质状态发生变化，从而分离出去的方法。

比较难以去除的杂质 X 在硅液中主要与硅形成硅的化合物。光量子电离的去除主要过程是：硅液在特殊波段光的照射下，硅—X 键分裂，光作用于这些化学键是微观的量子作用，有选择性，存在量子态现象[6]。根据量子态模型的等能量驱动原理，只有当光子的能量正好与硅—X 键分裂振动转动需要的能量相当时才更容易发生共振吸收，从而发生能态转移。

首先分析硅液内部分子的情况，然后再分析在光照情况下的具体过程，根据等能量驱动原理，当光提供的驱动转化的能量正好等于 Si - X 键之间的结合能时，才有利于 Si - X 键分裂。用对应波段光源照射使 Si - X 键分裂，在实际应用中产生大功率可变波段的光成本较贵，所以常用卤钨灯，卤钨灯的光源是一个黑体辐射，类似太阳光，辐射能量密度只和频率以及物体的绝对温度有关。

这样，根据卤钨灯不同温度时能产生需要的波段可以进行控制，使杂质从硅中以电离态分离出来，然后辅助电磁作用，使杂质分离去除。

上面的各种方法的目标就是去除硅中影响太阳电池效率的杂质，当然还有其他的方法，如在外电场作用下使杂质向一定方向移动，然后分离出去。另外，湿法冶金用酸洗法其实属于化学方法，并且有污染，所以应该慎用，如果要用的话一定注意污染问题。

上面的各种方法各有其特点，至于在生产中的应用要考虑生产成本和指标要求具体选择。目前的工艺一般是：先生产低杂质(特别是 P、B)的金属硅，然后用吹气、造渣法、真空熔炼提纯和定向凝固法等物理法生产出 5 ~ 6N 的硅，其中，P、B 杂质要严格控制，最后，铸锭后就可以进入切片等下一道工艺了。这里面关键是提纯成本和纯度的关系问题：纯度要求越高，提纯成本越大；纯度要求越低，提纯成本越小。这是工艺选择的关键标准。

10.3 太阳能级多晶硅国家标准的思考

太阳电池的高速发展，导致多晶硅原材料的供应紧张，这使进入市场的原料质量不一，部分伪劣产品流入市场，商业纠纷时有发生，导致太阳电池制造商按标准化生产的产品质量不稳定，增加了生产成本，因此，建立太阳能级多晶硅标准和检测方法就是一个需要解决并必须解决的问题，有了这个标准就可以对太阳能级多晶硅原料质量进行有力的监管。

有关部门、机构就太阳能级多晶硅标准问题多次召开会议，2008 年 3 月 30 日，全国有色金属标准化技术委员会在无锡组织举办《太阳能级多晶硅国家标准》（初稿）讨论会，作者也参

加了讨论，与会代表对《国家标准》（初稿）的参数设定、检测方法、判定依据等进行了深入分析，一致认为：目前制定太阳能级多晶硅国家标准的理论依据和试验基础皆不充足，标准文本尚不成熟。争论的问题主要有以下几个：什么是太阳能级多晶硅？限定太阳能级多晶硅中主要影响光伏转换效率的元素含量为多少合适？太阳能级多晶硅的生产方法是不是需要区分？

太阳能级多晶硅的定义是个根本问题，是以电池效率的多少为指标还是以多晶硅的杂质的含量为指标？其实，多晶硅的杂质含量与太阳电池的效率是紧密相连的，纯度很高的电子级多晶硅(11 个 9，通常称 11N)是制作不成太阳电池的，必须掺入杂质，这就是为什么以前国际国内太阳电池等级的多晶硅大都采用单晶硅棒纯度略低的头尾料，或单晶炉的锅底剩料来进一步熔炼、掺杂、勾兑并再次融熔铸锭而成太阳能级多晶硅。一般认为 6 ~ 7N的多晶硅就可以做太阳电池了，如果杂质含量增加，就会大大影响光伏转换效率。研究表明，影响光伏转换效率的元素有 P、B、C、O、Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg、Al 等，并且这些元素之间也相互影响[7 ~ 12]，因为这些相互影响的关系非常复杂，到目前为止，对其作用机制和精确数量关系的研究仍不够深入，所以，制定包含物理法的太阳能级多晶硅标准的时机不是很成熟。如果急需一个标准，可以先针对化学法多晶硅制定一个。

目前有人采用的廉价 5N 物理法制造的多晶硅太阳电池的光电转换效率为 15%，两天后就衰减到了 11%。Timminco 物理法制备的多晶硅纯度为 5N，硼的含量 0.8ppm，磷的含量 5ppm，日本川崎制铁物理法多晶硅制备的太阳电池，效率为 14.1%[9]，法国物理法多晶硅制备的太阳电池，效率在 12.2% 左右[10]。既然效率为 6% ~ 8% 的多(纳)晶硅薄膜太阳电池可以用，那么，物理法多晶硅制备的电池从发展方向看应该也是可用的，只是稳定效率比西门子法多晶硅的电池效率低一点，这里面关键是成本和性能价格比的问题。

少数载流子的寿命直接影响到电池的效率，用这种方法制作出的多晶硅片，用少子寿命测试仪测得电阻率为 1 ~ 2000hm · cm，少子寿命不太均匀，从 1 ~ 20us，如图 10.6 所示。上述结果也证明用这种材料制备电池是可行的。

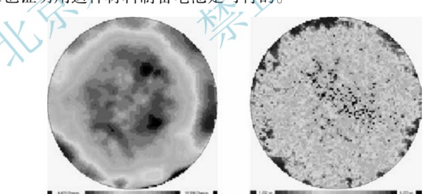


图 10.6 物理法提纯多晶硅的少子寿命扫描结果

但是，物理法多晶硅制备的太阳电池应该考虑以下几个问题。

（1）稳定性问题。因为物理法的提纯技术和原材料金属硅的成分差别很大，因此多晶硅片的稳定性是一个重要的问题，这一点从图 10.5 中少子寿命的分布图可以看出。这需要从原材料的选取到各个提纯工艺都精确地控制。

（2）太阳电池的生产工艺改进问题。因为物理法提纯的多晶硅不同于化学法生产的多晶硅，所以太阳电池的生产工艺也应该区别于现有的太阳电池的生产工艺，应该加入专门的吸杂过程，这种工艺应该可以降低对材料的要求，尽可能提高太阳电池的效率，从而制造出低成本、相对效率高的太阳电池。

（3）太阳电池的衰减问题。太阳电池的衰减是个老问题，最早发现是在非晶硅太阳电池，其实几乎所有的硅材料太阳电池都存在衰减问题，只是程度不同而已[11]。关于太阳电池的衰减原因还不十分清楚，对非晶硅太阳电池通常认为是 Si－H 键不稳定，在光照情况下，断裂成悬挂键，形成复合中心，从而使非晶硅太阳电池效率衰减，不过衰减后可以稳定，经过钝化后仍然可以恢复[12]。目前的物理法多晶硅制备的太阳电池的衰减严重，肯定与其中的有害杂质有关，研究电池效率的衰减与有害杂质的关系以及如何提纯（或控制）这些有害杂质是一个有意义的研究方向。

习　　题

一、填空题

（1）磷和硅的蒸气压比在 1500K、1600K、1700K、1800K、2000K 不同温度时，分别是________、________、________、________、________。

（2）直拉单晶硅工艺可分为以下几个具体阶段：________、________、________、________、________、________。

（3）影响光伏转换效率的元素有____________等，并且这些元素之间也相互影响。

二、名词解释

物理法多晶硅　造渣静置澄清法　湿法冶金　集肤效应　直拉单晶法

电子束真空熔炼

三、问答题

（1）简述物理法除杂的基本方法。

（2）说明物理法真空冶炼的基本原理。

（3）简述定向凝固法除杂的基本原理。

（4）简述铸锭晶体的生长工艺。

（5）物理法多晶硅制备的太阳电池目前面临的几个问题是什么？

本章参考文献

[1] http://www.challengecollege.com/zda/7.htm.

[2] 杨德仁．太阳电池材料[M]．北京：化学工业出版社，2007.

[3] 李春旭，陈克选，张瑞华，等．大功率超音速等离子弧喷枪的研制[J]．甘肃工业大学焊接，2001，11.

[4] 章四琪．有色金属熔炼与铸锭[M]．化学工业出版社，2006.

[5] 靳瑞敏．中温制备多晶硅薄膜及相关理论问题的研究[D]．郑州大学博士毕业论文，2006 年．

[6] 褚圣麟．原子物理学[J]．北京：高等教育出版社，1979.

[7] Masato Morifuji, Katsuhiko Kato. Quantum coherence and formation of quantized states in Semiconductors [J]. Physica E, 2004, 21: 1126－1130.

[8] 梁宗存，沈辉，李戬洪，等．太阳电池及材料研究[J]．材料导论，2000，8(14)：38－40.

[9] M. Cudzinovic, B. Sopori. Control of Back Surface Reflectance from aluminum alloyed contacts on silicon solar cells, Proceedings 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, May 1996.

[10] 新绿色电源——太阳电池[J]．世界电子元器件，2001，4：38－40.

[11] P. Migliorato, inH. E. Maes, R. P. Mertens, R. J. Van Overstraeten (eds), Eur. Solid State Device Research Conf., Leuven 14－17 Sept.